Untersuchungen über ^{13}C-Spin-Gitter-Relaxationen. Interne und anisotrope rotatorische Molekülbewegungen in flüssigen Methylbenzolen.

Habilitationsschrift

zur Erlangung der venia legendi
für das Fach
Physikalische Chemie
an der
Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Dr. rer. nat. Thorsten Bluhm

1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536505_0047

Untersuchungen über ^{13}C-Spin-Gitter-Relaxationen. Interne und anisotrope rotatorische Molekülbewegungen in flüssigen Methylbenzolen.

Habilitationsschrift

zur Erlangung der venia legendi
für das Fach
Physikalische Chemie
an der
Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Dr. rer. nat. Thorsten Bluhm

1982

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1975 bis 1982 am Institut für Physikalische Chemie I der Universität Düsseldorf.

Besonders zu danken habe ich Herrn Professor Dr. H.-H. Perkampus für die langjährige wohlwollende Förderung.

Zu danken habe ich ferner dem Leiter des Rechenzentrums, Herrn Professor Dr. J.V. Knop, für die großzügige Unterstützung bei den aufwendigen Rechnungen, Herrn cand. math. Dieter Katzsch für die enorme Hilfe beim Programmieren, Herrn Professor Dr. H. Kleindienst sowie Herrn cand. chem. A. Dölle, Herrn Dipl.-Chem. H.-P. Erb und Herrn Dipl.-Chem. W. Linke für ihre hilfreiche Diskussionsbereitschaft.

Nicht zuletzt danke ich meiner Frau Annette und meinen Söhnen Jochen und Roland, die meine gelegentlichen nervösen Reaktionen geduldig ertrugen und mir halfen, Phasen der Erfolg- und Mutlosigkeit während dieser Arbeit zu überwinden.

Düsseldorf, Oktober 1982

Thorsten Bluhm

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

2 Einführung 3

2.1 Blochsche Gleichungen 3

2.2 PFT-NMR-Spektroskopie 7

2.3 Mechanismen der Spin-Gitter-Relaxation 11

2.3.1 Allgemeines 11

2.3.2 Relaxation durch internukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkung (dd-Mechanismus) 12

2.3.3 Quadrupol-Relaxation (EQ-Mechanismus) 13

2.3.4 Relaxation infolge der Anisotropie der chemischen Verschiebung (CSA-Mechanismus) 14

2.3.5 Relaxation durch skalare Kopplung (SC-Mechanismus) 14

2.3.6 Relaxation durch Spin-Rotation (SR-Mechanismus) 15

2.3.7 Relaxation durch Elektron-Kern-Wechselwirkung (EN-Mechanismus) 15

2.4 Unterscheidung der verschiedenen Spin-Gitter-Wechselwirkungen 16

2.4.1 Intra- und intermolekulare Wechselwirkungen 16

2.4.2 Kern-Overhausereffekt (NOE) 17

2.5 Besondere Eignung der ^{13}C-Resonanz für Relaxationsuntersuchungen 19

3 Molekülbewegung und Dipol-Dipol-Relaxation 20

3.1 Allgemeines 20

3.2 Theorie der molekularen Bewegung 21

3.3 Übergangswahrscheinlichkeiten und Spin-Gitter-Relaxation 27
3.4 Dipol-Dipol-Relaxation 32

4 Intramolekulare dipolare Spin-Gitter-Relaxationszeit und Overhausereffekt für anisotrope Molekülbewegungen 37
4.1 Allgemeines 37
4.2 Autokorrelationsfunktionen für rotatorische Brownsche Bewegungen 39
4.3 Spin-Gitter-Relaxationszeit 45
4.4 Overhausereffekt 50

5 Intramolekulare dipolare Spin-Gitter-Relaxationszeit und Overhausereffekt für anisotrope Molekülbewegungen mit internen Rotationen 52
5.1 Woessner-Formalismus 52
5.2 Spin-Paar mit zeitabhängigem internuklearen Abstand bei den internen Rotationen 57
5.2.1 Autokorrelationsfunktionen 57
5.2.2 Spin-Gitter-Relaxationszeit 69
5.2.3 Overhausereffekt 76
5.3 Spin-Paar mit zeitunabhängigem internuklearen Abstand bei den internen Rotationen 77
5.3.1 Autokorrelationsfunktionen 77
5.3.2 Spin-Gitter-Relaxationszeit 80
5.3.3 Overhausereffekt 85

6 Methode zur Berechnung der Rotationsdiffusionskonstanten und Sprungraten aus experimentellen dipolaren ^{13}C-Spin-Gitter-Relaxationszeiten 86
6.1 Formelzusammenstellung 86

6.2 Definition der Zielfunktion 88
6.3 Optimierungsmethoden 90
6.4 Programmablauf 91

7 Ergebnisse 96
7.1 Spin-Gitter-Relaxationszeiten und NOE-Faktoren 96
7.2 Molekülgeometrien, Trägheitsmomente und Trägheitsachsensystem 97
7.3 Rotationsdiffusionskonstanten und Sprungraten 98
7.4 Zufällige Fehler 100

8 Diskussion der Ergebnisse 105
8.1 Spin-Gitter-Relaxationszeiten und NOE-Faktoren 105
8.2 Relaxationsmechanismen 112
8.2.1 dd- und SR-Mechanismen 112
8.2.2 CSA-Mechanismus 115
8.2.3 Intermolekulare dd-Relaxation 116
8.3 Effektive Korrelationszeiten 118
8.4 Molekülgeometrien 121
8.5 Rotationsdiffusionskonstanten 124
8.5.1 Bevorzugte Rotationsachsen 124
8.5.2 CHI-Test 131
8.5.3 Temperaturabhängigkeit 136
8.6 Sprungraten 142
8.6.1 Temperaturabhängigkeit 142
8.6.2 CHI-Test 151
8.6.3 Kreuzkorrelation 158

9 Systematische Fehler 165
9.1 Modell der internen Rotation 165
9.2 Molekülgeometrien 169

9.2.1 CH-Abstände 169

9.2.2 Methylgruppen 175

9.3 Systematische Änderungen der experimentellen dipolaren Relaxationszeiten 184

10 Experimenteller Teil (Spin-Gitter-Relaxationzeiten und NOE-Faktoren) 195

10.1 Probenpräparation 195

10.2 Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeiten 196

10.3 Berechnung der Spin-Gitter-Relaxationszeiten 202

10.4 NOE-Messungen 203

10.5 Systematische Fehler 205

10.5.1 Geometrie und Zustand der Probe 205

10.5.2 Pulslänge 207

10.5.3 Wartezeiten in der Pulssequenz 208

10.5.4 Andere Parameter 209

11 Zusammenfassung 211

Anhang A: Autokorrelationsfunktion (5.25) 217

Anhang B: Meßergebnisse und Rechenergebnisse 227

Tabellen 7-1 bis 7-9 (Spin-Gitter-Relaxationszeiten, NOE-Faktoren, Beiträge aller übrigen Relaxationsmechanismen, effektive Korrelationszeiten) 227

Tabellen 7-10 bis 7-18 (Optimierte Molekülgeometrien und Trägheitsachsensysteme) 237

Tabellen 7-19 bis 7-27 und Abbildungen 7-1 bis 7-8 (Rotationsdiffusionskonstanten, Methylsprungraten, theoretische dipolare Relaxationszeiten, Arrhenius-Auftragungen) 249

Tabellen 7-28 bis 7-36 (Parameteroptimierung mit verschiedener Ziffernanzahl von theoretischen dipolaren Relaxationszeiten) 275

Klapptabelle (Untersuchte Methylbenzole) 281

Literaturverzeichnis 283

Lebenslauf 291

1 Einleitung

Die Strukturaufklärung mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie stützt sich bisher vor allem auf die Interpretation von chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten in NMR-Spektren. Daneben gewinnen die ^{13}C-Spin-Gitter-Relaxationszeiten immer mehr an Bedeutung. Spin-Gitter-Relaxationen liefern detaillierte Informationen über molekulare Strukturen und molekulare Bewegungen, vorausgesetzt die verschiedenen beteiligten Mechanismen lassen sich separieren.

Von den verschiedenen möglichen molekularen Bewegungen (Translation, Rotation, Vibration etc) sind die Rotationen besonders für die intramolekulare Kernspin-Relaxation von Bedeutung. Umgekehrt kann die Kernspin-Relaxation Informationen über rotatorische molekulare Bewegungen und über interne Rotationen liefern.

1962 entwickelte Woessner eine Theorie mit der sich die molekularen Rotationsbewegungen eines Moleküls und die internen Rotationen von Methylgruppen - unabhängig von der Gesamtbewegung - über dipolare Spin-Gitter-Relaxationszeiten beschreiben lassen. Etwa zehn Jahre später waren PFT-NMR-Geräte verfügbar, um die Woessnersche Theorie experimentell zu überprüfen. Bisher existierte jedoch kein Formalismus, der die quantitative Auswertung dipolarer Spin-Gitter-Relaxationszeiten für eine völlig anisotrope molekulare Bewegung bei beliebiger Lage der Methylgruppe im Molekül ermöglichte. Dies wäre wünschenswert: Es können nämlich über Messungen der Koaleszenztemperatur und über vollständige Linienformanalysen intramolekulare Bewegungen mit Energiebarrieren zwischen 20 und 110 kJ/mol {15}, aber keine Prozesse unter-

UNIV. LEIDEN BIBL.

sucht werden, die noch weniger Energie benötigen. Linienformaufspaltungen für Systeme mit Barrieren unter etwa 20 kJ/mol sind niemals gefunden worden; die Prozesse sind bezüglich der NMR-Zeitskala zu schnell. Die Barrieren schnell rotierender Methylgruppen konnten daher bisher nur mit der aufwendigen Mikrowellentechnik ermittelt werden. Andererseits lassen sich die Energiebarrieren schneller Vorgänge auch über dipolare Relaxationszeiten bestimmen. Die bisherigen quantitativen Untersuchungen gingen dabei von isotropen molekularen Bewegungen aus oder berücksichtigten die Bewegungsanisotropie nur näherungsweise {108}.

Ziel dieser Arbeit war es daher, den Formalismus von Woessner weiterzuentwickeln, um dipolare Spin-Gitter-Relaxationszeiten hinsichtlich einer völlig anisotropen molekularen Bewegung und einer beliebig orientierten intern rotierenden Methylgruppe quantitativ deuten zu können und so Informationen über molekulare Bewegungen in Flüssigkeiten, über Flüssigkeitsstrukturen und über Rotationsbehinderungen von Methylgruppen zu gewinnen.

Als Systeme wurden die leicht zugänglichen Methylbenzole gewählt.

2 Einführung

2.1 Blochsche Gleichungen

Zur Deutung der Hyperfeinstruktur von Atomspektren postulierte Pauli 1924 {136}, daß manche Kerne einen mechanischen Drehimpuls $\vec{J}$ und damit ein magnetisches Moment $\vec{\mu} = \gamma\vec{J}$ besitzen. Die Proportionalitätskonstante γ wird magnetogyrisches Verhältnis genannt und ist eine charakteristische Kernkonstante.

Der atomare Drehimpuls $\vec{J}$ und das magnetische Kernmoment $\vec{\mu}$ sind gequantelt. $\vec{J}$ stellt, abgesehen vom Proton und Neutron, nicht nur den Eigendrehimpuls (Spin) dar, sondern den gesamten Kerndrehimpuls. Dieser setzt sich, analog dem Gesamtdrehimpuls der Elektronenhülle, aus dem Bahndrehimpuls und dem Eigendrehimpuls der den Kern bildenden Nukleonen zusammen. Für den Betrag J des Kerndrehimpulses ist die Kerndrehimpulsquantenzahl I maßgebend:

$$J = \hbar\sqrt{I(I+1)}. \tag{2.1}$$

In einer durch ein Magnetfeld ausgezeichneten z-Richtung können die Beträge der Komponenten des Kerndrehimpulses nur die Werte $J_z = \hbar m_I$ annehmen (Richtungsquantelung). Dabei hat die magnetische Kerndrehimpulsquantenzahl m_I einen der (2I+1)-Werte I, I-1, I-2, ..., -I. Für den Betrag des magnetischen Momentes in z-Richtung gilt dann

$$\mu_z = \gamma J_z = \gamma\hbar m_I. \tag{2.2}$$

Üblicherweise wird nur die maximale Komponente $\mu_z = \gamma\hbar I$ als magnetisches Moment bezeichnet, da nur diese Größe experimentell direkt zugänglich ist. Entsprechend wird der Maximalwert der Kerndrehimpulskomponente in z-Richtung $J_z = \hbar I$ verkürzt als Kernspin bezeichnet. Als Folge der bestimmten aber unterschiedlichen Orientierungen des magnetischen Momentes $\vec{\mu}$ in einem äußeren Magnetfeld $\vec{B}_o$ ergeben sich 2I+1 diskrete Energieniveaus.

1946 gelang die experimentelle Bestimmung magnetischer Kernmomente mit Hilfe der Kerninduktion {20} bzw. der Kernresonanzabsorption {144}. Beide Methoden unterschieden sich nur in der elektronischen Meßanordnung. Die unterschiedlichen Bezeichnungen beruhten darauf, daß die Beobachtungen klassisch physikalisch durch Präzessionsbewegung und Induktionseffekte bzw. quantenphysikalisch durch Absorptionsvorgänge erklärt wurden.

Die Probe wird in ein homogenes Magnetfeld $\vec{B}_o$ gebracht, dessen Richtung die z-Achse des Laborkoordinatensystems definiert. Senkrecht zu diesem statischen Feld wird eine Radiofrequenz $\vec{\omega}_1$ eingestrahlt. Der magnetische Vektor des Radiofrequenzfeldes $\vec{B}_1$ rotiert mit ω_1 rad s^{-1} in der x,y-Ebene. Die zeitliche Veränderung der makroskopisch beobachtbaren Magnetisierung (resultierendes magnetisches Moment pro Volumeneinheit) $\vec{M} = \Sigma\vec{\mu}_i$ in der untersuchten Probe läßt sich nach Bloch {17,24} durch die Gleichung

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma\, \vec{M}\times\vec{B} \qquad (2.3)$$

beschreiben. $\vec{B}$ ist dabei die Vektorsumme aus $\vec{B}_o$ und $\vec{B}_1$. Für

die drei Komponenten der Magnetisierung $\vec{M}$ ergeben sich die Differentialgleichungen

$$\begin{aligned}
\frac{dM_x}{dt} &= \gamma\,(M_y B_o + M_z B_1 \sin\omega t), \\
\frac{dM_y}{dt} &= \gamma\,(M_z B_1 \cos\omega t - M_x B_o), \\
\frac{dM_z}{dt} &= \gamma\,(-M_x B_1 \sin\omega t - M_y B_1 \cos\omega t).
\end{aligned} \tag{2.4}$$

Dieses Gleichungssystem berücksichtigt noch nicht die durch die Relaxationserscheinungen bestimmten Änderungen der Magnetisierung.

Ohne äußeres Feld sind die Atomkerne einer Probe regellos verteilt, so daß sich für die Magnetisierung im Zeitmittel der Betrag Null ergibt. Nach Einschalten eines konstanten, homogenen Magnetfeldes wird die Entartung der kernmagnetischen Energieniveaus aufgehoben. Die Besetzungszahlen der Energieniveaus sind zunächst noch gleich groß. Das System strebt von diesem Zustand der Gleichverteilung zum Zustand der Gleichgewichtsverteilung, der dem Boltzmann-Gesetz (für I = 1/2) gehorcht. Dazu muß der Energieunterschied zwischen den zu unterschiedlichen Einstellungen des magnetischen Momentes gehörenden Energieniveaus von der Umgebung, dem Gitter, aufgenommen oder abgegeben werden.

Irreversible Annäherungen an einen Gleichgewichtszustand durch statistische Wechselwirkungen gehorchen im allgemeinen einer Exponentialfunktion. Infolgedessen läßt sich die Komponente M_z des Magnetisierungsvektors in Feldrichtung phänomenologisch durch die Differentialgleichung

$$\frac{dM_z}{dt} = - \frac{M_z - M_o}{T_1} \qquad (2.5)$$

beschreiben. M_o ist darin die Gleichgewichtsmagnetisierung und T_1 eine Zeitkonstante, die physikalisch die Bedeutung einer Relaxationszeit hat und Spin-Gitter-Relaxationszeit genannt wird. Unter Gitter wird dabei die Summe aller übrigen Freiheitsgrade des Systems verstanden. Daneben wird auch, aufgrund der geometrischen Anordnung der Experimente, von longitudinaler Relaxationszeit gesprochen.

Durch kontinuierliche oder gepulste Einstrahlung einer Radiofrequenz können Übergänge zwischen den Kernenergiezuständen unter Änderung von M_z ausgelöst werden. Die größte Änderung von M_z ergibt sich, wenn die Radiofrequenz mit der Larmorfrequenz $\vec{\omega}_o = -\gamma \vec{B}_o$ übereinstimmt. Die genaue Resonanzlage hängt von einer Abschirmungskonstanten ab, da das Magnetfeld am Ort eines Kernes nicht nur durch das äußere Feld bestimmt ist. Hinzu kommt ein Zusatzfeld, das von der elektronischen Umgebung des Kerns und damit von der speziellen chemischen Bindung der Atome im Molekül abhängt (chemische Verschiebung). Nach Ausschalten der Radiofrequenz stellt sich wieder die Gleichgewichtsverteilung ein, d. h. die Magnetisierungskomponente M_z kehrt mit der Zeitkonstanten T_1 zum Ausgangszustand zurück.

Neben der Spin-Gitter-Relaxation treten Ausgleichsvorgänge in der zum Magnetfeld transversalen Richtung auf. Klassisch gesehen verhält sich jeder Kern wie ein Kreisel und präzessiert um die Richtung des Magnetfeldes $\vec{B}_o$. Eine beobachtbare, resultierende transversale Magnetisierung setzt dann in klassischer Vorstellung eine erzwungene Phasenkohärenz der individuellen

Bewegungen voraus. Durch statistische Zusammenstöße der phasenkohärent präzessierenden Kerne kann diese Phasenbeziehung zerstört werden. Dann kann angenommen werden, daß sich auch eine transversale Magnetisierung ihrem Gleichgewichtswert exponentiell nähert. Da im Zustand der Gleichgewichtsverteilung keine transversale Komponente der resultierenden Magnetisierung existiert, gelten die phänomenologischen Differentialgleichungen

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \quad \text{und} \quad \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} \,. \tag{2.6}$$

Die den Vorgang beschreibende Relaxationszeit T_2 wird Spin-Spin-Relaxationszeit und transversale Relaxationszeit genannt.

2.2 PFT-NMR-Spektroskopie [29,58,123,152]

Der Kernresonanzvorgang läßt sich einfacher darstellen, wenn das Laborkoordinatensystem x,y,z mit der Larmorfrequenz ω_o um die z-Achse rotiert (rotierendes Koordinatensystem x', y', z'). Es ergibt sich dann ein stehendes Bild, bei dem im Gleichgewicht die Magnetisierung $\vec{M}_o$ in z-Richtung orientiert ist (Abb. 2-1a). Eine Radiofrequenz ω_1, die mit der Larmorfrequenz ω_o übereinstimmt und deren Vektor $\vec{B}_1$ mit der x'-Achse rotiert, lenkt den $\vec{M}_o$-Vektor aus und baut so die Quermagnetisierung $\vec{M}_{y'}$ auf. Der Auslenkungswinkel von $\vec{M}_o$ hängt in der gepulsten Kernresonanz von der Einstrahlungsdauer der Radiofrequenz ab. Diese im µs-Bereich liegende Einstrahlungszeit wird Pulslänge genannt. Wird die Radiofrequenz so lange eingestrahlt bis $\vec{M}_o$ um 90°

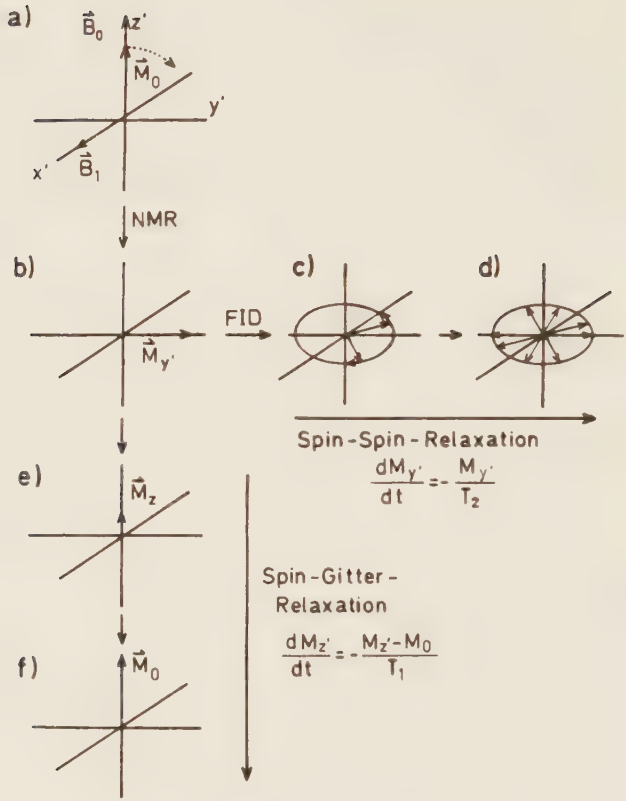


Abb. 2-1. Einwirkung eines 90°-Radiofrequenz-Pulses auf ein Spin-System, dargestellt im rotierenden Koordinatensystem: a) Gleichgeweicht, b) entstehende Quermagnetisierung im NMR-Experiment durch einen 90°-Puls, b)-d) Zerfall der Quermagnetisierung (Spin-Spin-Relaxation), b)-f) Wiederaufbau der Gleichgewichtsmagnetisierung (Spin-Gitter-Relaxation) (vgl. {29}).

ausgelenkt ist, so wird von einem 90°-Puls gesprochen (Abb. 2-1b). Die doppelte Einstrahlungszeit führt zu einem 180°-Puls, durch den der Vektor $\vec{M}_o$ und die Boltzmann-Verteilung der Kernspins invertiert wird.

Die entstehende Quermagnetisierung $\vec{M}_{y'}$ verschwindet mit der Zeitkonstanten T_2. Die präzessierenden Magnetvektoren verlieren dabei durch statistische Zusammenstöße ihre Phasenkohärenz (Abb. 2-1b bis 2-1d). Durch unvermeidliche Homogenitätsschwankungen des äußeren Feldes sind Kerne an unterschiedlichen Probenorten leicht unterschiedlichen Feldstärken ausgesetzt. Infolgedessen geht die Quermagnetisierung wesentlich schneller (mit der Zeitkonstanten T_2^*) auf Null zurück als die Magnetisierung in z-Richtung wieder aufgebaut ist (Abb. 2-1e, 2-1f). Dieser Vorgang läßt sich nach einem Radiofrequenzpuls im Empfänger eines NMR-Spektrometers als zeitabhängiger Kerninduktionsabfall (free induction decay, FID) registrieren. Die Fouriertransformation der Zeitfunktion f(t) des FID führt zur Frequenzfunktion $f(\nu)$, dem Kernresonanzspektrum. Darauf beruht die Puls-Fourier-Transform-(PFT)-NMR-Spektroskopie (Abb. 2-2).

Durch kurze Radiofrequenzpulse kann der gesamte Resonanzbereich einer Kernsorte auf einmal angeregt werden. Damit werden alle Kerne gleichzeitig zur Absorption gezwungen. Hierauf beruhen die schon länger bekannten Verfahren zur Bestimmung der Relaxationszeiten von Vold et al. {169} und Freeman-Hill {64,65} für T_1 und von Hahn {77}, Carr-Purcell {38} und Meiboom-Gill {126} für T_2. In der Hochauflösungsspektroskopie läßt sich damit allerdings nur die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 ausreichend genau messen. Für die Spin-Spin-Relaxation ist es mit den üblichen Meßanordnungen der PFT-NMR-Spektrosko-

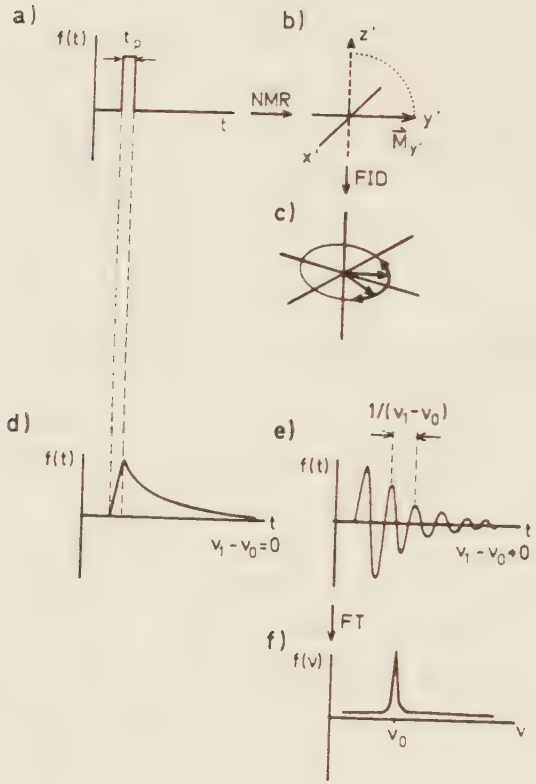


Abb. 2-2. Puls-Fourier-Transform-(PFT)-NMR-Spektroskopie: a)Radiofrequenzpuls der Dauer t_p als Eingabesignal, b) entstehende Quermagnetisierung $\vec{M}_{y'}$ durch einen 90°-Puls, c) Abfall der freien Induktion (FID), d) FID als Ausgangssignal für den Resonanzfall und e) für den "off resonance"-Fall, f) Fourier transformiertes FID (NMR-Spektrum) (vgl. {29}).

pie bisher nicht möglich, den echten T_2-Effekt von der scheinbaren Verkürzung der Relaxationszeit durch Inhomogenitäten des Magnetfeldes befriedigend genau abzutrennen.

Sowohl die Spin-Gitter- als auch die Spin-Spin-Relaxation werden von der Struktur der Moleküle beeinflußt. Zusätzlich spielen bei den Relaxationsvorgängen die Translation und Rotation der Moleküle eine Rolle. Da sich beide Relaxationstypen über den gleichen Wechselwirkungsmechanismus erklären lassen, ergeben sich über die Messung von T_1 im allgemeinen die gleichen Aussagen wie über die Messung von T_2.

2.3 Mechanismen der Spin-Gitter-Relaxation

2.3.1 Allgemeines

Um eine Gleichgewichtsverteilung der Kerne in den kernmagnetischen Energieniveaus eines Magnetfeldes zu erreichen, ist eine Wechselwirkung der Kerne mit der Umgebung erforderlich, die zu Übergängen zwischen den Energieniveaus führen kann (Abschnitt 2.1). Beim Übergang eines Kerns in ein anderes Energieniveau ändert sich die z-Komponente seines magnetischen Momentes und damit seine Energie um den Betrag $\hbar\omega$. Haben die Kerne kein elektrisches Quadrupolmoment, kann ihre z-Komponente nur durch ein anregendes magnetisches Wechselfeld von etwa der Larmor-Frequenz geändert werden: Dies hat eine gleich wahrscheinliche induzierte Emission und Absorption zur Folge. Die Wahrscheinlichkeit der spontanen Emission ist dagegen für die sehr kleinen NMR-Energien vernachlässigbar klein (1,55).

Da jeder Kern mit einem endlichen magnetischen Moment um die Feldrichtung präzessiert, erzeugt er selbst ein magnetisches Wechselfeld in seiner unmittelbaren Umgebung. Wirken zwei gleiche Kerne wechselseitig aufeinander, kann der eine im Feld des anderen umorientiert werden. Ändert sich während der Wechselwirkung die Summe der übrigen Energiebeträge (Translation, Rotation etc.) der beiden Moleküle oder des einen Moleküls mit den betrachteten zwei Kernen nicht, so muß die z-Komponente des einen Kerns gleichzeitig um denselben Betrag ab- oder zunehmen, um den sich die z-Komponente des anderen vergrößert oder verkleinert. Die durch Eigenpräzession der Kerne verursachte gleichzeitige und gegensinnige Änderung ihrer z-Komponenten ändert also den Betrag der Magnetisierung nicht und kann demnach nicht zur Spin-Gitter-Relaxation (wohl aber zur Spin-Spin-Relaxation) beitragen.

Zur Erklärung der Spin-Gitter-Relaxation müssen daher andere Ursachen gesucht werden, die magnetische Wechselfelder in der Substanz erzeugen können. Naheliegend sind die Brownschen Bewegungen der in den Substanzen enthaltenen magnetischen Momente.

2.3.2 Relaxation durch internukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkung (dd-Mechanismus)

Durch die Brownsche Bewegung ändern sich ständig die Orientierungen der CH-Bindungen organischer Moleküle und damit die Orientierungen der magnetischen Momente der ^{1}H- und ^{13}C-Kerne relativ zum statischen Magnetfeldvektor $\vec{B}_0$. Die hierdurch fort-

während erzwungene magnetische Reorientierung beider Kernspins erzeugt fluktuierende Lokalfelder, deren Frequenz sich ständig, zeitlich und örtlich statistisch schwankend, ändert. Anschaulich entsteht ein magnetisches Rauschen. Stimmt die Fluktuationsfrequenz in irgendeinem Orts- und Zeitpunkt mit der Frequenz der betrachteten Kernpräzession überein, so kann ein in diesem Zeitpunkt an diesem Ort befindlicher Kern umorientiert werden. Dadurch wird die Rauschbewegung nach der klassischen Elektrodynamik verstärkt oder gedämpft, das Gitter erhitzt sich oder kühlt sich ab.

Diese anschaulich-qualitative Beschreibung der kernmagnetischen Relaxationsvorgänge ist unvollständig, da als einziger Kopplungsmechanismus die bekannte klassische sogenannte direkte magnetische Wechselwirkung zwischen Dipolen berücksichtigt wurde. Daneben können weitere Kopplungsmechanismen zur Relaxation beitragen {131}.

2.3.3 Quadrupol Relaxation (EQ-Mechanismus)

Kerne mit Gesamtdrehimpulsquantenzahlen I größer als 1/2 besitzen eine nichtsphärische Ladungsverteilung und damit ein elektrisches Quadrupolmoment. In diesem Fall ergibt sich auch eine elektrische Kopplung mit dem Gitter der Substanz. Auf ein Quadrupolmoment in einem elektrischen Feld wirkt ein Drehmoment, dessen Betrag proportional dem Betrag des Feldgradienten des elektrischen Feldes ist. Die elektrischen Relaxationswechselwirkungen werden dann durch die statistischen Schwankungen des Feldgradienten des inneren elektrischen Feldes am Ort des Kerns vermittelt {88}.

2.3.4 Relaxation infolge der Anisotropie der chemischen Verschiebung (CSA-Mechanismus)

Die magnetische Abschirmung eines Kerns durch die umgebenden Elektronen kann anisotrop sein (chemical shift anisotropy). Die Abschirmungskonstante hat dann gerichtete Komponenten im Raum. Bewegungen des Moleküls in dem äußeren Feld $\vec{B}_o$ führen zu zeitlichen Orientierungsänderungen dieser Komponenten und damit zu lokalen Feldern, die eine Spin-Gitter-Relaxation des anisotrop abgeschirmten Kerns ermöglichen. Ein Beitrag des CSA-Mechanismus ist an der Proportionalität der gemessenen T_1-Werte zum Quadrat der Feldstärke des äußeren Magnetfeldes zu erkennen {58}. Für die ^{13}C-Kerne organischer Moleküle ist der CSA-Mechanismus bisher nur in wenigen Fällen als der dominierende Mechanismus nachgewiesen worden {117,120}. Er ist unter Umständen nur für solche Kerne zu berücksichtigen, bei denen die dd-Relaxation langsam verläuft (Kohlenstoffatome ohne direkt gebundene Protonen) {115}.

2.3.5 Relaxation durch skalare Kopplung (SC-Mechanismus)

Die Spins zweier benachbarter Kerne eines Moleküls koppeln, d. h. die Signale beider Kerne spalten auf, wenn die Lebensdauer dieser Kerne in ihren Energiezuständen genügend groß ist (scalar coupling). Relaxiert der eine Kern sehr viel schneller als der zweite, so findet keine Signalaufspaltung statt. Die schnelle Relaxation erzeugt jedoch fluktuierende Felder, die zur Relaxation des zweiten Kerns beitragen. Der Beitrag des SC-Mechanismus ist an einer Temperatur- und Frequenzabhängigkeit von T_1 zu

erkennen. Er ist nur dann wesentlich, wenn die Resonanzfrequenzen der koppelnden Kerne vergleichbar sind {59,111,120, 148}. Der einzige Kern, der diese Bedingung bezüglich ^{13}C erfüllt, ist ^{79}Br.

2.3.6 Relaxation durch Spin-Rotation (SR-Mechanismus)

Rotiert ein Molekül oder Molekülsegment, so rotieren die magnetischen Momente der Bindungselektronen mit. Dadurch entstehen fluktuierende Lokalfelder, die zur Spin-Gitter-Relaxation der Kerne eines rotierenden Moleküls oder eines rotierenden Molekülsegments beitragen können {46}. Wesentlich ist der SR-Mechanismus bei kleinen symmetrischen Molekülen {59,171} oder in kleineren Segmenten größerer Moleküle (Methylgruppen) {4,92,103,114}. Vorherrschend ist der SR-Mechanismus bei kleinen protonenfreien Molekülen {2,114}. Mit steigender Temperatur nimmt in diesen Fällen T_1 stark ab {73}, da mit der dann zunehmenden molekularen Bewegung die höheren Rotationsenergiezustände stärker besetzt werden.

2.3.7 Relaxation durch Elektron-Kern-Wechselwirkung (EN-Mechanismus)

Elektronen haben ein wesentlich größeres magnetisches Moment als Atomkerne. Daher erzeugen ungepaarte Elektronen bei der Molekülbewegung sehr viel stärkere fluktuierende Lokalfelder als die Kernspins. Bei Anwesenheit ungepaarter Elek-

tronen herrscht infolgedessen bei der Relaxation die der internuklearen Dipol-Dipol-Wechselwirkung analoge Elektron-Kern-Dipol-Dipol-Wechselwirkung vor, insbesondere für protonenfreie ^{13}C-Kerne. In paramagnetischen Verbindungen oder in ihrer Gegenwart {113}, z. B. in sauerstoffhaltigen Lösungen, werden somit kleinere T_1-Werte beobachtet {92,114}. Paramagnetische Verunreinigungen, auch der in Flüssigkeiten fast immer gelöste Sauerstoff, müssen daher entfernt werden, um reproduzierbare und molekülcharakteristische Relaxationszeiten zu erhalten.

2.4 Unterscheidung der verschiedenen Spin-Gitter-Wechselwirkungen

2.4.1 Intra- und intermolekulare Wechselwirkungen

Die Wechselwirkung zwischen Kernspins und Gitter erfolgt, wie erwähnt, durch fluktuierende Lokalfelder, die durch die thermische Bewegung der Atome und Kerne innerhalb der Moleküle oder der Moleküle in der Substanz hervorgerufen werden. Da die Wechselwirkungen nur sehr kurzreichend sind (die dipolare Wechselwirkung nimmt z. B. umgekehrt proportional zur sechsten Potenz des Abstandes der miteinander wechselwirkenden Kernspins ab), ist es in organischen Flüssigkeiten im allgemeinen ausreichend, die Bewegung des Moleküls zu beschreiben, in dem sich der relaxierende Kern befindet. Normalerweise werden also die anderen Atomkerne im betrachteten Molekül die magnetischen Momente sein, durch die ein Kern relaxiert. Nur wenn keine weiteren Atomkerne mit magnetischem

Moment im Molekül auftreten, sind intermolekulare Wechselwirkungen von Bedeutung {7}. Die beobachteten Relaxationszeiten werden von der Größe und dem zeitlichen Verhalten der Lokalfelder bestimmt. Im Falle von intermolekularen Wechselwirkungen ist das Zeitverhalten der fluktuierenden Felder mit der Rotation und Translation der Moleküle verknüpft. Für die intramolekulare Wechselwirkung hat dagegen nur die rotatorische Bewegung einen wesentlichen Einfluß (s. Abschnitt 4).

2.4.2 Kern-Overhauser-Effekt (NOE)

Meist werden die T_1-Werte im ^{13}C-Experiment unter Protonenbreitbandentkopplung gemessen {123,152}. Dadurch erhält man für jedes C-Atom eines Moleküls statt eines Multipletts (als Folge der elektronengekoppelten Spin-Spin-Wechselwirkung) nur ein Signal und somit nur einen T_1-Wert. Während der Protonenentkopplung durch Einstrahlung einer zweiten Radiofrequenz geben die Protonen ihre Anregungsenergie nicht direkt an das Gitter ab. Stattdessen erfolgt die Energieabgabe durch internukleare dd-Wechselwirkung mit ^{13}C-Atomen und eine dadurch erzwungene ^{13}C-Relaxation. Dabei werden die energieärmeren ^{13}C-Spinzustände stärker besetzt und die ^{13}C-Signale sind intensiver als aufgrund der Multiplettintensitäten in den experimentellen gekoppelten Spektren zu erwarten ist.

Für die in organischen Molekülen dominierende dd-Relaxation der ^{13}C-Kerne ergibt sich theoretisch für diesen von Overhauser {132,133,134} vorhergesagten Effekt der Signalverstärkung

(nuclear Overhauser enhancement) ein maximaler NOE-Faktor $\eta_{c,max}$ {102,104,131} (s. Abschnitt 4.4) von

$$\eta_{c,max} = \frac{\gamma_{1_H}}{2\gamma_{13_C}} = 1.988. \qquad (2.7)$$

Werden NOE-Faktoren kleiner als 1.988 gefunden, so tragen auch andere Mechanismen neben dem dd-Mechanismus zur Spin-Gitter-Relaxation bei. Die dipolare Relaxationszeit T_1^{dd} ergibt sich aus den experimentellen Werten der Relaxationszeit T_1^{exp} und des NOE-Faktors η_c (s. Abschnitt 4.4):

$$T_1^{dd} = T_1^{exp} \frac{1.988}{\eta_c} . \qquad (2.8)$$

Die reziproken Relaxationszeiten, die Relaxationsraten $1/T_1$, werden beim Auftreten mehrerer Relaxationsmechanismen als additiv angenommen {119}:

$$\frac{1}{T_1^{exp}} = \frac{1}{T_1^{dd}} + \frac{1}{T_1^{EQ}} + \frac{1}{T_1^{CSA}} + \frac{1}{T_1^{SC}} + \frac{1}{T_1^{SR}} + \frac{1}{T_1^{EN}} + \cdots \qquad (2.9)$$

Dann läßt sich aus einem experimentellen Wert T_1^{exp}, mit dem nach Gl. (2.8) über den experimentellen NOE-Faktor η_c zugänglichen Wert für T_1^{dd}, die Zeitkonstante eines zweiten Relaxationsmechanismus berechnen (sofern keine weiteren Mechanismen auftreten).

Die Formulierung (2.9) vernachlässigt Kreuzkorrelationen zwischen den verschiedenen Relaxationsprozessen. Dies ist aber normalerweise eine sehr gute Näherung {104}.

2.5 Besondere Eignung der ^{13}C-Resonanz für Relaxationsuntersuchungen

Aus den bisherigen Betrachtungen ergibt sich, daß Relaxationsuntersuchungen struktur- und bewegungsabhängige Parameter von Molekülen liefern. Diese sind mit anderen Methoden nur sehr schwer oder überhaupt nicht zu erhalten. Neben der ^{13}C-NMR-Spektroskopie hat daher mit der Entwicklung der PFT-NMR-Spektroskopie das Interesse an ^{13}C-Spin-Gitter-Relaxationszeiten organischer Moleküle stark zugenommen {121,175, 188}. Die ^{13}C-Kerne sind aus verschiedenen Gründen besonders für Relaxationsstudien geeignet:

1. ^{13}C-Atome befinden sich normalerweise nicht an der Molekülperipherie. Die Interpretation der Relaxationsdaten wird daher nicht, wie etwa bei ^{1}H und ^{19}F, durch intermolekulare Relaxationsprozesse kompliziert.

2. Durch Protonenbreitbandentkopplung wird jedes C-Atom durch ein Resonanzsignal und dessen Relaxationszeit durch eine Zeitkonstante repräsentiert.

3. Der relativ große chemische Verschiebungsbereich der ^{13}C-Kerne ermöglicht selbst bei komplexeren Molekülen die Identifizierung jedes einzelnen C-Atoms und die gleichzeitige Bestimmung von dessen Relaxationszeit.

4. Wegen der geringen Häufigkeit des ^{13}C-Isotops müssen ^{13}C-^{13}C-Dipol-Dipol-Wechselwirkungen sowie Spindiffusionen nicht berücksichtigt werden {143}. Dies erleichtert ebenfalls die Interpretation der Relaxationszeiten.

3 Molekülbewegung und Dipol-Dipol-Relaxation

3.1 Allgemeines

Die Relaxationsprozesse erfolgen, wie schon mehrfach erwähnt, durch Wechselwirkung der Kernspins mit fluktuierenden lokalen magnetischen Feldern. Die lokalen Felder werden durch thermische Bewegung benachbarter magnetischer Momente hervorgerufen. Wenn diese lokalen induzierten magnetischen Felder, die wie mikroskopische Radiofrequenzfelder wirken, Komponenten in der Größenordnung der für den betrachteten Kern gültigen Larmorfrequenzen enthalten, so kehrt das System - nach einer Störung durch Radiofrequenzpulse - schnell zur Boltzmann-Verteilung zurück. Je intensiver die Frequenzkomponenten sind, desto schneller kann die Relaxation erfolgen. Sind die Frequenzkomponenten der fluktuierenden Felder viel größer oder viel kleiner als die Larmorfrequenz, so wird die Relaxation längere Zeit beanspruchen.

Da die Fluktuationsfrequenz von der Bewegungsfrequenz der Moleküle abhängt, besteht ein Zusammenhang zwischen Relaxationszeit und Molekülbeweglichkeit. Zur Untersuchung von Relaxationseffekten muß daher das Bewegungsverhalten der Moleküle betrachtet werden, besonders bezüglich seiner Frequenzkomponenten. Die relevanten NMR-Frequenzen liegen im MHz-Bereich. Schnelle Bewegungen, wie Elektronenbewegungen und molekulare Schwingungen, sind daher unwirksam und von geringer Bedeutung. Wirksam sind die zufälligen Brownschen Bewegungen der Moleküle (Rotation und Translation), molekulare Torsions- und Rotationsbewegungen sowie aufgrund eines chemischen Austausches die Wanderung von Atomen oder Atomgruppen zwischen den Molekülen {1,39}.

3.2 Theorie der molekularen Bewegung

Die thermische Bewegung der Atome und Kerne innerhalb der Moleküle oder der Moleküle in einer Flüssigkeit ist ein Zufallsprozeß. Jede durch die Bewegung erzeugte Schwankungsgröße, z. B. ein lokales Feld $B_{loc}(t)$, ist im zeitlichen Mittel gleich Null {75}, d. h.

$$\langle B_{loc}(t)\rangle = 0. \tag{3.1}$$

Der quadratische Mittelwert $\langle B_{loc}(t)B^{*}_{loc}(t)\rangle$ ist dagegen ungleich Null und ein Maß für die Größe der Schwankung. Ferner gilt {75}:

$$\langle B_{loc}(t)B^{*}_{loc}(t+\tau)\rangle = 0, \tag{3.2}$$

vorausgesetzt τ ist ausreichend lang. Bei langem τ hängt der Wert der Schwankungsamplitude B_{loc} zur Zeit $t+\tau$ in keiner Weise mehr von dem zur Zeit t ab, die Schwankungsamplituden sind also unkorreliert. Für ausreichend kurzes τ sind die Schwankungsamplituden dagegen korreliert und für Gl. (3.2) ergibt sich ein endlicher Wert. Die Abhängigkeit der Schwankungsamplitude zur Zeit t von derjenigen zu einer späteren Zeit $t+\tau$ läßt sich daher durch die Autokorrelationsfunktion

$$G(\tau) = \langle B_{loc}(t)B^{*}_{loc}(t+\tau)\rangle \tag{3.3}$$

beschreiben {1,39}. Der Wert der Autokorrelationsfunktion hängt nur von τ, aber nicht von der Referenzzeit t ab. Vorausgesetzt ist dabei, daß der die Schwankung verursachende

Prozeß stationär ist, d. h. sich nicht im Laufe der Zeit ändert. Dies ist für die Brownsche Bewegung - bei konstanten äußeren Bedingungen - eine vernünftige Annahme. Da dann aber keine Zeitrichtung physikalisch ausgezeichnet ist, folgt {1}

$$G(\tau) = G(-\tau) = G^*(\tau). \tag{3.4}$$

Die Autokorrelationsfunktion (3.3) nähert sich mit wachsendem τ sehr schnell Null. Für $\tau=0$ hat sie ihren größten Wert, nämlich {1}

$$G(0) = |\langle B_{loc}(t)\rangle|^2. \tag{3.5}$$

Physikalisch bedeutungsvoller als die Autokorrelationsfunktion ist deren Fouriertransformierte, die Spektraldichtefunktion $J(\omega)$ {172}

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\tau)\exp(-i\omega\tau)d\tau = 2\int_{0}^{\infty} G(\tau)\cos(\omega\tau)d\tau. \tag{3.6}$$

Die Spektraldichtefunktion $J(\omega)$ gibt die Amplituden der lokalen magnetischen Felder als Funktion der in der Schwankung auftretenden Frequenzen an. Die Spektraldichte enthält eine Analogie zur Heisenbergschen Unschärferelation {93}: Fällt die Autokorrelationsfunktion $G(\tau)$ sehr langsam ab, so bleibt die Information über das System sehr lange erhalten; fällt $G(\tau)$ dagegen sehr schnell ab, so geht die Information über das System sehr schnell verloren und das Frequenzspektrum wird sehr breit.

Die Autokorrelationsfunktion $G(\tau)$ wird durch die Art der Bewegung bestimmt. Für Flüssigkeiten wird üblicherweise die

Exponentialform

$$G(\tau) = G(0)\exp(-|\tau|/\tau_c) = |\langle B_{loc}(t)\rangle|^2 \exp(-|\tau|/\tau_c) \qquad (3.7)$$

gewählt {52}. Dieser Ansatz besitzt alle angeführten Eigenschaften der Autokorrelationsfunktion und hat sich für sehr viele stochastische Prozesse bewährt. Die charakteristische exponentielle Zeitkonstante τ_c hängt ebenfalls von der Art der Bewegung ab und wird Korrelationszeit genannt.

In Flüssigkeiten entspricht τ_c etwa der mittleren Zeit, in der sich ein Molekül um ein Wegstück von der Größenordnung des halben Abstandes zweier Nachbarmoleküle vorwärts bewegt oder in der sich das Molekül um 1 rad dreht, bevor der Bewegungsablauf durch einen Zusammenstoß geändert wird. Nach den bekannten Vorstellungen von der Wärmebewegung wäre also unter der Korrelationszeit die mittlere Zeit zwischen zwei Reorientierungen eines Moleküls zu verstehen {58}.

Mit Gl. (3.7) ergibt sich für Gl. (3.6)

$$J(\omega) = |\langle B_{loc}(t)\rangle|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-i\omega\tau)\exp(-|\tau|/\tau_c)d\tau$$

$$= 2|\langle B_{loc}(t)\rangle|^2 \int_{0}^{\infty} \cos(\omega\tau)\exp(-|\tau|/\tau_c)d\tau \qquad (3.8a)$$

und somit

$$J(\omega) = 2|\langle B_{loc}(t)\rangle|^2 \frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} . \qquad (3.8b)$$

Nach Gl. (3.8) besitzt die Spektraldichte $J(\omega)$ für eine bestimmte Frequenz ω ein Maximum bei $\tau_c = 1/\omega$. Für einen konstanten

Amplitudenfaktor $|\langle B_{loc}(t)\rangle|^2$ sind daher die induzierten relaxierenden Übergänge maximal, wenn τ_c in der Größenordnung der Larmorperiode $1/\omega$ liegt. Für sehr kurze und sehr lange Korrelationszeiten τ_c im Vergleich zu $1/\omega$ fällt $J(\omega)$ dagegen schnell auf Null ab.

Die Existenz einer optimalen Korrelationszeit wird auch deutlich, wenn die Spektraldichte als Funktion von ω für drei Grenzfälle der Korrelationszeit skizziert wird (Abb. 3-1) {58,152}:

1. schnelle molekulare Bewegung, kurze Korrelationszeit, $\omega_o\tau_c < 1$
2. mittlerer Fall, $\omega_o\tau_c \approx 1$
3. langsame molekulare Bewegung, lange Korrelationszeit, $\omega_o\tau_c > 1$.

In allen drei Fällen ist die Fläche unter den Kurven konstant {156}. Eine Variation von τ_c ändert daher lediglich die Verteilung der Spektraldichte über den Frequenzbereich. Bei kurzem τ_c ist die molekulare Bewegung über einen weiten Bereich (0 bis τ_c^{-1} Hz) verteilt und alle Bewegungsfrequenzen haben eine kleine aber gleiche Wahrscheinlichkeit aufzutreten. Ist die Korrelationszeit lang, treten die kleinen Frequenzen mit großer Wahrscheinlichkeit auf, während höhere Frequenzen überhaupt nicht auftreten. In beiden Fällen ist die Fourierkomponente der Larmorfrequenz ω_o klein und die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 ist groß. Für den mittleren Bereich hat die Fourierkomponente ω_o ein Maximum. Theoretisch ist daher für $\omega_o = 1/\tau_c$ die wirksamste Relaxation und ein Minimum der Spin-Gitter-Relaxationszeit zu erwarten.

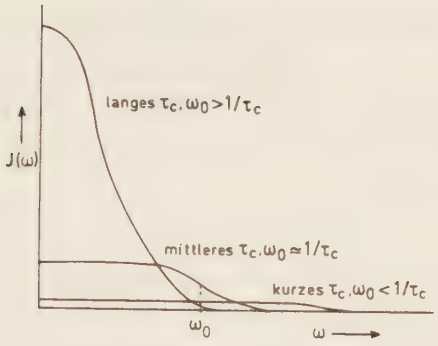


Abb. 3-1. Spektraldichte J(ω) als Funktion der Frequenz für eine schnelle, mittlere und langsame molekulare Bewegung in halblogarithmischer Darstellung (ω_0 Larmorfreqenz, τ_c Korrelationszeit) (vgl. {152,156}).

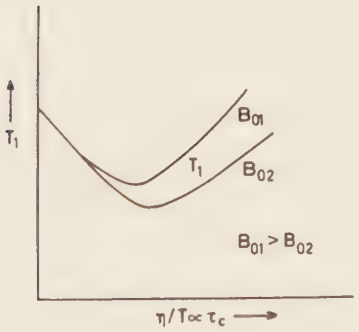


Abb. 3-2. Abhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 von der Korrelationszeit τ_c bei verschiedenen Magnetfeldstärken B_0 in doppeltlogarithmischer Darstellung (η Viskosität, T Temperatur) (vgl. {23}).

Diese Voraussage ist experimentell bei der Spin-Gitter-Relaxationszeit der Protonen in Glyzerin bestätigt worden {23}. Dabei wurde über die Temperatur T die Probenviskosität η und damit die Korrelationszeit τ_c variiert (Abb. 3-2).

Kleine und mittelgroße organische Moleküle bewegen sich bei hinreichend kleiner Viskosität sehr rasch. Häufig sind ihre Bewegungsfrequenzen sogar sehr viel größer als die Larmorfrequenzen ($\omega_o\tau_c \ll 1$). Diese Situation entspricht dem flachen Kurvenverlauf in Abb. 3-1 und dem absteigenden Kurvenverlauf in Abb. 3-2. In diesem Bereich ist die Spektraldichte und damit T_1 unabhängig von der angelegten Magnetfeldstärke und die Signale werden schmäler (bewegungsbedingte Signalverschmälerung, "motional narrowing" oder "extreme narrowing"). Ferner reduziert sich in diesem Bereich Gl. (3.8) zu

$$J(\omega) \approx 2|\langle B_{loc}(t)\rangle|^2 \tau_c. \tag{3.9}$$

Die bisherigen Betrachtungen galten für zufällige Reorientierungsbewegungen. Es läßt sich aber zeigen, daß jeder Relaxationsprozeß - analog zu Gl. (3.8) - durch eine Gleichung der allgemeinen Form

$$\frac{1}{T_1} = |\langle B_{loc}(t)\rangle|^2 f(\omega,\tau_c) \tag{3.10}$$

dargestellt werden kann {1}. Die Schwankungsamplitude $|\langle B_{loc}(t)\rangle|^2$ und die Korrelationszeit τ_c hängen von dem Mechanismus der Spin-Gitter-Wechselwirkung ab. Die Korrelationszeit läßt sich ferner mit der makroskopischen Rotations- und Translations-Diffusionsbewegung verknüpfen.

3.3 Übergangswahrscheinlichkeiten und Spin-Gitter-Relaxation

Bei der Kernspin-Relaxation werden, wie erläutert, Übergänge zwischen den Energieniveaus durch störende lokale magnetische Felder induziert, wobei $B_{loc} \ll B_o$. Der Relaxationsprozeß läßt sich daher mit der zeitabhängigen Störungstheorie behandeln, wie Bloembergen, Purcell und Pound (BPP) {23} sowie Solomon {157} gezeigt haben. Die Darstellung der Störungstheorie in Form dieser sogenannten BPP-Theorie ist nur begrenzt gültig {1,155}. Die BPP-Theorie vermittelt aber einen anschaulich verständlichen Einblick in die physikalischen Vorgänge der Relaxation. Eine umfassendere Theorie wurde von Wangness und Bloch {18,19,173} und unabhängig von Kubo und Tomito {101} entwickelt. Eine ausführliche Darstellung findet sich bei Redfield {145}, Abragam {1} und Slichter {156}. Daneben ist der Zusammenhang zwischen Relaxationszeit und molekularen Parametern mit anderen theoretischen Ansätzen behandelt worden {32,96,121,130,167,188 und dort enthaltene Referenzen}.

Für ein gekoppeltes Zweispinsystem mit den beiden Zuständen α und β für jeden Spin sind die resultierenden Energieniveaus sowie die Übergangswahrscheinlichkeiten W in Abb. 3-3 dargestellt {3}. Infolge der zeitabhängigen Störung H(t) ergibt sich für die Übergangswahrscheinlichkeit $W_{\alpha\beta}$ zwischen den Zuständen α und β mit der Übergangsfrequenz $\omega_{\alpha\beta}$ {1}

$$\langle W_{\alpha\beta}(t)\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle\alpha|H(t)|\beta\rangle\langle\beta|H(t+\tau)|\alpha\rangle \exp(-i\omega_{\alpha\beta}\tau)d\tau, \qquad (3.11)$$

wobei $\langle W_{\alpha\beta}(t)\rangle$ das zeitliche Mittel über die Gesamtheit aller Moleküle darstellt und H(t) einen Zufallsoperator, der auf die Gittervariablen wirkt.

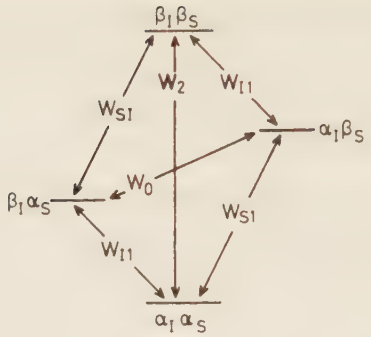


Abb. 3-3. Energiediagramm für ein IS-Zwei-$\frac{1}{2}$-Spinsystem. Die Zahl bei den Übergangswahrscheinlichkeiten W kennzeichnet die Änderung der Spinquantenzahl beim Übergang (vgl. {3}).

Da $\langle\alpha|H(t)|\beta\rangle\langle\beta|H(t+\tau)|\alpha\rangle$ die Autokorrelationsfunktion $G_{\alpha\beta}(\tau)$ von $\langle\alpha|H(t)|\beta\rangle$ darstellt {1}, ergibt sich aus Gl. (3.11)

$$\langle W_{\alpha\beta}(t)\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} G_{\alpha\beta}(\tau)\exp(-i\omega_{\alpha\beta}\tau)d\tau. \qquad (3.12)$$

Die rechte Gleichungsseite ist in Analogie zu Gl. (3.6) die Fouriertransformierte von $G_{\alpha\beta}(\tau)$, so daß sich für das zeitliche Mittel der Übergangswahrscheinlichkeit

$$\langle W_{\alpha\beta}(t)\rangle = J_{\alpha\beta}(\omega_{\alpha\beta}) \qquad (3.13)$$

schreiben läßt.

Der zeitabhängige Störoperator kann im einfachsten Fall für die verschiedenen Relaxationsmechanismen als Produkt formuliert werden {1}:

$$H(t) = AF(t). \tag{3.14}$$

Dabei ist A ein Operator, der auf die Systemvariablen wirkt und F(t) eine zeitabhängige Zufallsfunktion. Dann ergibt sich für Gl. (3.13):

$$\langle W_{\alpha\beta}(t)\rangle = |\langle\alpha|A|\beta\rangle|^2 J(\omega_{\alpha\beta}) \tag{3.15}$$

mit der Spektraldichte

$$J(\omega_{\alpha\beta}) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\tau)\exp(-i\omega_{\alpha\beta}\tau)d\tau \tag{3.16}$$

und der Autokorrelationsfunktion

$$G(\tau) = \langle F(t)F^*(t+\tau)\rangle. \tag{3.17}$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit steht damit in direkter Beziehung zur Spektraldichte für die Übergangsfrequenz $\omega_{\alpha\beta}$. Diese Beziehung liefert den Zusammenhang zwischen der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 und der molekularen Bewegung.

Für das der Abbildung 3-3 entsprechende Zweispinsystem IS ergibt sich für die zeitliche Änderung der z-Magnetisierung I_z nach Solomon {157}, Kuhlmann et al. {104} und Doddrell et al. {51}:

$$\frac{d\langle I_z\rangle}{dt} = -(W_0+2W_{I1}+W_2)(\langle I_z\rangle - I_o) - (W_2-W_0)(\langle S_z\rangle - S_o). \tag{3.18}$$

Darin sind I_o und S_o die Gleichgewichtswerte der Erwartungswerte $\langle I_z \rangle$ und $\langle S_z \rangle$ von I_z und S_z. Durch Vergleich mit der phänomenologischen Relaxationsgleichung (2.5) folgt - mit den Abkürzungen von Abragam {1} -

$$\frac{1}{T_1^{II}} = W_0+2W_1+W_2 \tag{3.19}$$

und

$$\frac{1}{T_1^{IS}} = W_2-W_0. \tag{3.20}$$

Die Vertauschung von IS ergibt die entsprechenden Gleichungen für das S-Spinsystem.

Der zweite Term der Gl. (3.18) ist ein Kopplungsterm, der Kreuzrelaxations- oder Kreuzkorrelations-Term genannt wird. Solche Kopplungen sind experimentell an Abweichungen von der exponentiellen Rückkehr der z-Magnetisierung zu erkennen. Bei der Datenanalyse müssen dann zwei Relaxationszeiten (T_1^{II} und T_1^{IS}) berücksichtigt werden {85}. Im I-{S}-Experiment tritt dieses Problem nicht auf. Dabei wird die S-Resonanzfrequenz durch Breitbandentkopplung gesättigt, d. h. es wird $S_z = 0$, so daß keine individuellen Linien eines Multipletts beobachtet werden. Damit vereinfacht sich Gl. (3.18) zu

$$\frac{d\langle I_z \rangle}{dt} = - (W_0+2W_{I1}+W_2)\left(\langle I_z \rangle - I_o(1+\eta_{I-\{S\}})\right). \tag{3.21}$$

Der exponentielle Abfall von $\langle I_z \rangle$ erfolgt also nur noch mit einer Zeitkonstanten $1/T_1$.

In Gl. (3.21) ist $\eta_{I-\{S\}}$ der in Abschnitt 2.4.2 erwähnte NOE-Faktor, der sich mit $I_o \propto I(I+1)\gamma_I$ und $S_o \propto S(S+1)\gamma_S$ zu

$$\eta_{I-\{S\}} = \frac{W_2-W_0}{W_0+2W_{I1}+W_2} \frac{S(S+1)}{I(I+1)} \frac{\gamma_S}{\gamma_I}$$

$$= \frac{T_1^{II}}{T_1^{IS}} \frac{S(S+1)}{I(I+1)} \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \qquad (3.22)$$

ergibt {131}. Für den Overhausereffekt gilt dann

$$NOE = 1+\eta_{I-\{S\}}. \qquad (3.23)$$

3.4 Dipol-Dipol-Relaxation

Der dominierende Relaxationsmechanismus ist in den meisten Fällen die Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Aus der klassischen Wechselwirkungsenergie V_{IS} {155} zwischen den magnetischen Momenten $\vec{\mu}_I$ und $\vec{\mu}_S$ der Spins I und S im Abstand r_{IS},

$$V_{IS} = \frac{\vec{\mu}_I \cdot \vec{\mu}_S}{r_{IS}^3} - 3\,\frac{(\vec{\mu}_I \cdot \vec{r}_{IS})(\vec{\mu}_S \cdot \vec{r}_{IS})}{r_{IS}^5}\,, \tag{3.24}$$

ergibt sich nach Einführung der Spinoperatoren $\vec{\mu}_I = \gamma_I \hbar \vec{I}$ und $\vec{\mu}_S = \gamma_S \hbar \vec{S}$ für den quantenmechanischen Hamiltonoperator der Dipol-Dipol-Wechselwirkung {54,156}

$$H_D(t) = \gamma_I\,\gamma_S\,\hbar^2 \left\{ \frac{\vec{I}\cdot\vec{S}}{r_{IS}^3} - 3\,\frac{(\vec{I}\cdot\vec{r}_{IS})(\vec{S}\cdot\vec{r}_{IS})}{r_{IS}^5} \right\}. \tag{3.25}$$

Zweckmäßiger Weise werden zwei Koordinatensysteme eingeführt: Ein kartesisches x,y,z-System, in dem die Komponenten I_x, I_y, I_z und S_x, S_y, S_z der Spinvektoren $\vec{I}$ und $\vec{S}$ gemessen werden und ein Kugelkoordinatensystem r,θ,ϕ, in dem die Länge r_{IS} und die Orientierung des Verbindungsvektors $\vec{r}_{IS}$ über den Polarwinkel θ(t) und den Azimutwinkel ϕ(t) gemessen wird. Beide Koordinatensysteme sollen denselben Ursprung haben. Mit den Operatoren $I_\pm = I_x \pm i I_y$ und $S_\pm = S_x \pm i S_y$ folgt für den zeitabhängigen Störoperator $H_D(t)$ - entsprechend Gl. (3.14) -

$$H_D(t) = \sum_h A_h F_{2,h}(t). \tag{3.26}$$

Darin sind {1,104} A_h die Spinoperatoren

$$A_0 = \gamma_I \gamma_S \hbar^2 (4/5)^{1/2}\left[I_z S_z - \tfrac{1}{4}(I_+ S_- + I_- S_+)\right],$$
$$A_{\pm 1} = -\gamma_I \gamma_S \hbar^2 (3/10)^{1/2}(I_\mp S_z + I_z S_\mp), \qquad (3.27)$$
$$A_{\pm 2} = -\gamma_I \gamma_S \hbar^2 (3/10)^{1/2} I_\mp S_\mp$$

und $F_{2,h}(t)$ die zeitabhängigen Kugelflächenfunktionen zweiter Ordnung, deren quadratischer Mittelwert auf Eins normiert ist:

$$F_{2,0}(t) = (5/4)^{1/2}[1 - 3\cos^2\theta(t)]r_{IS}^{-3},$$
$$F_{2,\pm 1}(t) = (15/2)^{1/2} \sin\theta(t)\cos\theta(t)\exp(\pm i\phi(t))r_{IS}^{-3}, \qquad (3.28)$$
$$F_{2,\pm 2}(t) = (15/8)^{1/2} \sin^2\theta(t)\exp(\pm 2i\phi(t))r_{IS}^{-3}.$$

Für die Übergangswahrscheinlichkeiten (3.15) zwischen den Zuständen α und β ergibt sich dann

$$\langle W_{\alpha\beta}(t)\rangle = \sum_h |\langle\alpha|A_h|\beta\rangle|^2 J_h(\omega_{\alpha\beta}) \qquad (3.29)$$

mit den Spektraldichten

$$J_h(\omega_{\alpha\beta}) = \int_{-\infty}^{+\infty} G_h(\tau)\exp(-i\omega_{\alpha\beta}\tau)d\tau \qquad (3.30)$$

und den Autokorrelationsfunktionen

$$G_h(\tau) = \langle F_{2,h}(t)F^*_{2,h}(t+\tau)\rangle. \qquad (3.31)$$

Die Berechnung der Integrale $\langle\alpha|A_h|\beta\rangle$ liefert über die Übergangswahrscheinlichkeiten für die zeitliche Änderung der z-Magnetisierung - entsprechend Gl. (3.18)- {1,51,104}

$$\frac{d\langle I_z\rangle}{dt} = -\frac{1}{T_1^{II}}(\langle I_z\rangle - I_o) - \frac{1}{T_1^{IS}}(\langle S_z\rangle - S_o) \qquad (3.32)$$

mit

$$\frac{1}{T_1^{II}} = \gamma_I^2\,\gamma_S^2\,\hbar^2\,S(S+1)\,\frac{1}{15}\left[J_o(\omega_I-\omega_S) + 3J_1(\omega_I) + 6J_2(\omega_I+\omega_S)\right] \qquad (3.33)$$

und

$$\frac{1}{T_1^{IS}} = \gamma_I^2\,\gamma_S^2\,\hbar^2\,I(I+1)\,\frac{1}{15}\left[-J_o(\omega_I-\omega_S) + 6J_2(\omega_I+\omega_S)\right] \qquad (3.34)$$

Im I-{S}-Experiment vereinfacht sich Gl. (3.32) - entsprechend Gl. (3.21) - und es verbleibt nur eine Zeitkonstante, die dipolare Relaxationszeit

$$\frac{1}{T_1^{dd}} = \frac{1}{T_1^{II}} \,. \qquad (3.35)$$

Für den Overhausereffekt folgt - entsprechend Gl. (3.22) und Gl. (3.23) -

$$NOE = 1+\eta_{I-\{S\}} = 1 + \frac{6J_2(\omega_I+\omega_S) - J_o(\omega_I-\omega_S)}{J_o(\omega_I-\omega_S) + 3J_1(\omega_I) + 6J_2(\omega_I+\omega_S)}\,\frac{\gamma_S}{\gamma_I} \,. \qquad (3.36)$$

Werden nichtnormierte Kugelflächenfunktionen $F_{2,h}(t)$ benutzt, ergibt sich - analog zu Gl. (3.33) und Gl. (3.34) - {1}

$$\frac{1}{T_1^{II}} = \gamma_I^2\,\gamma_S^2\,\hbar^2\,S(S+1)\left[\frac{1}{12}\,J_o(\omega_I-\omega_S) + \frac{3}{2}\,J_1(\omega_I) + \frac{3}{4}\,J_2(\omega_I+\omega_S)\right] \qquad (3.37)$$

und

$$\frac{1}{T_1^{IS}} = \gamma_I^2\,\gamma_S^2\,\hbar^2\,I(I+1)\left[-\frac{1}{12}\,J_o(\omega_I-\omega_S) + \frac{3}{4}\,J_2(\omega_I+\omega_S)\right]. \qquad (3.38)$$

Für das I-{S}-Experiment folgt wieder Gl. (3.35) und für den Overhausereffekt - analog zu Gl. (3.36) -

$$NOE = 1+\eta_{I-\{S\}} = 1 + \frac{9J_2(\omega_I+\omega_S) - J_o(\omega_I-\omega_S)}{J_o(\omega_I-\omega_S) + 18J_1(\omega_I) + 9J_2(\omega_I+\omega_S)} \frac{\gamma_S}{\gamma_I} . \quad (3.39)$$

Wird die Orientierung des internuklearen Vektors $\vec{r}_{IS}$ nicht durch Kugelkoordinaten sondern durch kartesische Koordinaten mit Richtungskosinussen beschrieben, gilt für die nichtnormierten Orts- oder Orientierungsfunktionen (3.28) {182,183,184}:

$$\begin{aligned} F_{2,0}(t) &= (1-3n_L^2)\, r_{IS}^{-3}, \\ F_{2,\pm1}(t) &= (l_L \pm i m_L) n_L\, r_{IS}^{-3}, \\ F_{2,\pm2}(t) &= (l_L \pm i m_L)^2\, r_{IS}^{-3}. \end{aligned} \quad (3.40)$$

Dabei sind l_L, m_L und n_L die zeitabhängigen Richtungskosinusse des internuklearen Vektors $\vec{r}_{IS}$ der Länge r_{IS} bezüglich der x-, y- und z-Achse des raumfesten Laborkoordinatensystems S_L.

Aus Gl. (3.33) bzw. Gl. (3.37) ist zu entnehmen, daß die durch die Zeit T_1 charakterisierte dipolare Spin-Gitter-Relaxation des Kernspins um so schneller erfolgt je größer die Intensität des magnetischen Rauschens im Bereich der Frequenzen ω_I, $\omega_I-\omega_S$ und $\omega_I+\omega_S$ ist. Demnach wirken folgende Übergänge der wechselwirkenden Dipole relaxierend: Der direkte Übergang eines Quants $\hbar\omega_I$ in oder aus dem magnetischen Rauschen, der Übergang von Quanten der Differenz, $\hbar(\omega_I-\omega_S)$, und der Übergang von Quanten der Summe, $\hbar(\omega_I+\omega_S)$, ihrer Larmaorfrequenzen. Anschaulich bedeuten die letzten beiden Fälle, daß mit der Umorientierung

des einen Dipols gleichzeitig und gegensinnig die des anderen erfolgt bzw., daß ein Energiebetrag aufgenommen oder abgegeben wird, der bei der gleichzeitigen Umorientierung der beiden wechselwirkenden Dipole abgegeben oder verbraucht wird.

Der letzte Schritt zur theoretischen Beschreibung der Dipol-Dipol-Relaxation erfordert eine Berechnung der Orientierungsfunktionen (3.28) bzw. (3.40), d. h. die Bestimmung der Autokorrelationsfunktionen (3.31) aus denen sich die für die dipolaren Relaxationszeiten erforderlichen Spektraldichten (3.30) ergeben.

4 Intramolekulare dipolare Spin-Gitter-Relaxationszeit und Overhausereffekt für anisotrope Molekülbewegungen

4.1 Allgemeines

Bei den für die Spin-Gitter-Relaxation verantwortlichen Wechselwirkungen wird sinnvollerweise zwischen intramolekularen Wechselwirkungen zwischen den Spins innerhalb des Moleküls einerseits und intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Spins verschiedener Moleküle andererseits unterschieden (s. Abschnitt 2.4.1). Der bisherige Formalismus (Abschnitt 3) ist für beide Fälle gültig. Über die thermische Bewegung des Zweispinsystems IS fluktuieren die Polar- und Azimutwinkel der Orientierungsfunktionen (3.28) bzw. die Richtungskosinusse der Orientierungsfunktionen (3.40), sind also zeitabhängig. Der internukleare Vektor r_{IS} war bisher als zeitunabhängig formuliert worden, d. h. die fluktuierenden Lokalfelder entstehen ausschließlich durch Rotationsbewegungen der Moleküle, wobei die Abstände zwischen den Spins innerhalb der Moleküle konstant bleiben. Die Abstandsschwankungen zwischen den Kernspins durch Schwingungen können vernachlässigt werden (s. Abschnitt 3.1). Für die bei organischen Molekülen ebenfalls vernachlässigbaren intermolekularen Wechselwirkungen (s. Abschnitt 2.4.1) wird auch der internukleare Vektor zeitabhängig, weil dann die relativen Translationen neben den charakteristischen Molekülrotationen betrachtet werden müssen.

Die somit für die intramolekulare Dipol-Dipol-Relaxation allein verantwortliche Rotationsbewegung von Molekülen in Flüssigkeiten kann als ein Diffusionsprozeß angesehen werden. Die Zeitdauer zwischen den Zusammenstößen zweier Moleküle ist dabei kleiner als die Rotationsdauer der Moleküle um ihre Achsen.

Durch die Zusammenstöße werden sowohl der Zustand der Rotation als auch die Rotationsgeschwindigkeit zufällig geändert. Eine derartige Flüssigkeit wird Brownsche Flüssigkeit genannt. Ihr Rotationsdiffusionsverhalten läßt sich durch die Formeln von Perrin {138,139} und Favro {61} beschreiben.

Mit Hilfe dieser Diffusionsgleichungen wurde schon frühzeitig ein Zusammenhang zwischen der intramolekularen dipolaren Spin-Gitter-Relaxationszeit und der rotatorischen Bewegung eines Moleküls abgeleitet. Shimizu {153} und Woessner {183} beschrieben als erste die dipolaren Wechselwirkungen zwischen einem Paar gleicher Kerne mit dem Spin 1/2 für einen anisotropen Rotator. Daneben wurde auch der Einfluß einer zusätzlichen internen Rotation auf die dipolare Relaxationszeit eines isotropen {160,182} und axialsymmetrischen Rotators {183,184,186} untersucht. Entsprechende Formeln wurden teilweise für alle möglichen Relaxationswechselwirkungen {87,154,170} sowie für gekoppelte Multispinsysteme {76,86,188} entwickelt.

Bei der theoretischen Beschreibung der hier untersuchten ^{13}C-{^{1}H}-Zweispinsysteme mit internen Rotationen wird von einem dipolaren Mechanismus ausgegangen, da dieser in organischen Molekülen erfahrungsgemäß dominiert. Die in der Literatur vorliegenden Gleichungen beschränken sich für die anisotrope Bewegung mit interner Rotation auf den Fall eines axialsymmetrischen Ellipsoids. Zur Beschreibung einer vollständig anisotropen Bewegung sind Erweiterungen notwendig. Dabei kann von den Gleichungen von Huntress {87} oder Woessner {182,183,184} ausgegangen werden, die sich nur dadurch unterscheiden, daß Huntress Kugelkoordinaten und Woessner kartesische Koordinaten benutzt. Da der Formalismus von Woessner weiter entwickelt ist, werden

hier ebenfalls kartesische Koordinaten benutzt. Die erweiterten Gleichungen lassen sich dann nach den entsprechenden Vereinfachungen leicht mit den spezielleren Fällen von Woessner überprüfen.

Im folgenden ist der Formalismus von Woessner für eine rotatorische anisotrope Molekülbewegung zusammenfassend dargestellt. Im Abschnitt 5 wird dann zusätzlich die interne Rotation berücksichtigt.

4.2 Autokorrelationsfunktionen für rotatorische Brownsche Bewegungen

Zur Berechnung der Autokorrelationsfunktionen (3.31) nach Woessner {183} müssen die Richtungskosinusse in Gl. (3.40) für die molekulare Rotation formuliert werden. Dazu werden drei kartesische Koordinatensysteme benutzt.

Die Orientierungsfunktionen (3.40) (mit veränderter Indizierung) im Laborkoordinatensystem $S_L(x_L, y_L, z_L)$

$$F_0^L(t) = r^{-3}(1-3n_L^2),\ F_{\pm1}^L(t) = r^{-3}(l_L \pm i m_L)n_L \text{ und}$$

$$F_{\pm2}^L = r^{-3}(l_L \pm i m_L)^2 \qquad (3.40a)$$

enthalten alle durch die molekulare Bewegung bedingten zeitabhängigen Größen. Der internukleare Vektor der Länge r ist, wie ausgeführt, im Gegensatz zu dessen Richtungskosinussen l_L, m_L, n_L bei einer rotatorischen Bewegung zeitunabhängig. $S_o(x_o, y_o, z_o)$ sei ein stationäres Koordinatensystem, das die Rotationsbewegung

des Moleküls beschreibt, und S(x,y,z) ein Koordinatensystem, dessen Achsen mit den Rotationsachsen des Moleküls zusammenfallen. Die Richtungskosinusse l, m, n des internuklearen Vektors in S sind dann zeitunabhängig.

Zu allen Zeiten $t+\tau \geq t$ mögen l_o, m_o, n_o die Richtungskosinusse in S_o sein. S_o wird zunächst so orientiert, daß die Eulerschen Winkel {74} ϕ_o, θ_o und ψ_o, die die Orientierung von S relativ zu S_o festlegen, zur Zeit t alle Null sind. Dann gilt für den Zusammenhang der Richtungskosinusse des internuklearen Vektors in S_L und S_o die Transformation

$$\begin{pmatrix} l_L \\ m_L \\ n_L \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} l_o \\ m_o \\ n_o \end{pmatrix}. \qquad (4.1)$$

Die Elemente der Transformationsmatrix A ergeben sich als dreifaches Produkt der drei aufeinanderfolgenden Drehungen um die Eulerschen Winkel ϕ_L, θ_L, ψ_L. Für $\tau > 0$ sind wegen der Rotationsbewegung ϕ_o, θ_o, ψ_o ungleich Null. Die Richtungskosinusse in S_o sind dann durch die Transformation

$$\begin{pmatrix} l_o \\ m_o \\ n_o \end{pmatrix} = B \begin{pmatrix} l \\ m \\ n \end{pmatrix} \qquad (4.2)$$

gegeben.

Dabei sind die Matrixelemente b_{ij} mit den Eulerschen Winkeln ϕ_o, θ_o, ψ_o analog denen der Matrix A definiert.

Bei der Berechnung der Funktionen $F_h^L(t+\tau)$ für $\tau \geq 0$ aus Gl. (3.40a) mit den Transformationen (4.1) und (4.2) folgt in

allen Fällen ($h = 0,\pm1,\pm2$) eine Summe von Termen, die proportional den Produkten oder Quadraten der Matrixelemente b_{ij} ist. Die Anfangswerte $F_h^L(t)$ zur Zeit t ergeben sich daraus wegen der Anfangsbedingung (ϕ_o, θ_o und ψ_o gleich Null) mit

$$b_{ij} = \delta_{ij} \tag{4.3}$$

wobei δ_{ij} das Kronecker Symbol ist.

Hier wird ein flüssiges System betrachtet. Daher liegt eine zufällige Verteilung der Orientierungen von S_o in S_L vor. Die a priori Wahrscheinlichkeit für eine bestimmte Orientierung (ϕ,θ,ψ) von S_o ist über alle möglichen Orientierungen normiert:

$$P \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin\theta \, d\theta = 1. \tag{4.4}$$

Daraus ergibt sich

$$P = 1/(8\pi^2). \tag{4.5}$$

Die Matrixelemente b_{ij} werden durch die rotatorische Brownsche Bewegung zeitabhängig. Dann gilt für die Autokorrelationsfunktionen (3.31):

$$\begin{aligned} G_h(\tau) &= \langle F_h(t) F_h^*(t+\tau) \rangle \\ &= P \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\pi} \sin\theta \, \langle F_h(t) F_h(t+\tau) \rangle_{S_o} \, d\theta, \end{aligned} \tag{4.6}$$

$$h = 0,\pm1,\pm2.$$

Die eckigen Klammern auf der rechten Gleichungsseite bedeuten den zeitlichen Mittelwert in S_o. Da die Funktion $F_h(t)$ für jedes S_o einen zeitunabhängigen Multiplikationsfaktor darstellt, gilt für den zeitlichen Mittelwert in S_o

$$\langle F_h(t)F_h^*(t+\tau)\rangle_{S_o} = F_h(t)\langle F_h^*(t+\tau)\rangle_{S_o}. \qquad (4.7)$$

Die Berechnung von $\langle F_h^*(t+\tau)\rangle_{S_o}$ ist von Woessner {183} nach der Methode von Perrin {139} durchgeführt worden.

Für die Winkeländerungen $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$, $\Delta\gamma$ des Moleküls um die Achsen x, y, z gilt im Grenzfall der Rotationsdiffusion, d. h., die Rotation besteht aus kleinen Winkelschritten, wobei viele Schritte für eine Reorientierung um ein Radiant erforderlich sind:

$$\langle(\Delta\alpha)^2\rangle = 2R_x\tau, \quad \langle(\Delta\beta)^2\rangle = 2R_y\tau, \quad \langle(\Delta\gamma)^2\rangle = 2R_z\tau. \qquad (4.8)$$

Dabei bedeuten die linken Gleichungsseiten die quadratischen Mittelwerte der Winkeländerungen in der Zeit τ. R_x, R_y und R_z sind die drei Diagonalkomponenten des Rotations-Diffusions-Tensors. Fallen die Hauptachsen dieses Tensors und damit die Rotationsachsen mit den Trägheitsachsen zusammen, so geben R_x, R_y und R_z an, wie schnell sich das Molekül um seine drei Hauptträgheitsachsen dreht. Für die Autokorrelationsfunktionen ergeben sich schließlich die sogenannten Woessnerschen Gleichungen {183}, die hier etwas umgeformt sind:

$$G_h(\tau) = \langle F_h(t) F_h^*(t+\tau) \rangle$$

$$= \frac{1}{2} K_h r^{-6} \Big\{ C_P \exp(-|\tau|/\tau_P) + C_M \exp(-|\tau|/\tau_M) + C_1 \exp(-|\tau|/\tau_1) + C_2 \exp(-|\tau|/\tau_2) + C_3 \exp(-|\tau|/\tau_3) \Big\},$$

$$h = 0,1,2, \qquad (4.9)$$

mit

$$K_o = 4/5, \quad K_1 = 2/15, \quad K_2 = 8/15, \qquad (4.10)$$

den geometrischen Koeffizienten

$$C_P = d-e, \qquad (4.11a)$$

$$C_M = d+e, \qquad (4.11b)$$

$$C_1 = 6m^2n^2, \qquad (4.11c)$$

$$C_2 = 6l^2n^2, \qquad (4.11d)$$

$$C_3 = 6l^2m^2 \qquad (4.11e)$$

und den Korrelationszeiten

$$1/\tau_P = 6(R+\sqrt{(R^2-L^2)}), \qquad (4.12a)$$

$$1/\tau_M = 6(R-\sqrt{(R^2-L^2)}), \qquad (4.12b)$$

$$1/\tau_1 = 4R_x + R_y + R_z, \qquad (4.12c)$$

$$1/\tau_2 = R_x + 4R_y + R_z, \qquad (4.12d)$$

$$1/\tau_3 = R_x + R_y + 4R_z; \qquad (4.12e)$$

dabei gilt

$$d = \frac{1}{2}\left[3(l^4+m^4+n^4)-1\right], \tag{4.13a}$$

$$e = \frac{1}{2}\left[\delta_1(l^4+2m^2n^2) + \delta_2(m^4+2l^2n^2) + \delta_3(n^4+2l^2m^2)\right], \tag{4.13b}$$

$$\delta_1 = (R_x-R)/\sqrt{(R^2-L^2}, \tag{4.14a}$$

$$\delta_2 = (R_y-R)/\sqrt{(R^2-L^2}, \tag{4.14b}$$

$$\delta_3 = (R_z-R)/\sqrt{(R^2-L^2}, \tag{4.14c}$$

$$R = \frac{1}{3}(R_x+R_y+R_z), \tag{4.15a}$$

$$L^2 = \frac{1}{3}(R_xR_y+R_xR_z+R_yR_z). \tag{4.15b}$$

4.3 Spin-Gitter-Relaxationszeit

Zur Berechnung der dipolaren Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1^{dd} nach Gl. (3.37) sind die Spektraldichten $J_h(\omega)$ erforderlich. Diese ergeben sich durch Einsetzen von Gl. (4.9) in Gl. (3.30). Durch Integration ergibt sich entsprechend Gl. (3.8):

$$J_h(\omega) = r^{-6} K_h \left[C_P \frac{\tau_P}{1+\omega^2\tau_P^2} + C_M \frac{\tau_M}{1+\omega^2\tau_M^2} + C_1 \frac{\tau_1}{1+\omega^2\tau_1^2} + C_2 \frac{\tau_2}{1+\omega^2\tau_2^2} + C_3 \frac{\tau_3}{1+\omega^2\tau_3^2} \right], \qquad (4.16)$$

$$h = 0,1,2.$$

Die geometrischen Koeffizienten C besitzen eine Singularität (für $R^2=L^2$ oder $R_x=R_y=R_z$), die sich durch algebraisches Zusammenfassen und Umformen der Koeffizienten C_P und C_M beseitigen läßt (16). Die resultierende Gl. (4.17) ist auch für einen axialsymmetrischen Ellipsoid und für einen sphärischen Rotator benutzbar.

$$J_h(\omega) = r^{-6} K_h \left[12Rd \frac{\omega^2+36L^2}{(1/\tau_P^2+\omega^2)(1/\tau_M^2+\omega^2)} - 12e \frac{\omega^2-36L^2}{(1/\tau_P^2+\omega^2)(1/\tau_M^2+\omega^2)} + C_1 \frac{\tau_1}{1+\omega^2\tau_1^2} + C_2 \frac{\tau_2}{1+\omega^2\tau_2^2} + C_3 \frac{\tau_3}{1+\omega^2\tau_3^2} \right]. \qquad (4.17)$$

Für die Abkürzungen gelten die Gleichungen (4.10) bis (4.15), abgesehen von Gl. (4.14a) bis Gl. (4.14c); stattdessen gilt:

$$\delta_1 = R_x - R, \quad \delta_2 = R_y - R, \quad \delta_3 = R_z - R. \tag{4.14d}$$

Zur Kontrolle von Gl. (4.17) kann mit $R_y = R_z$ die Spektraldichte für einen axialsymmetrischen Ellipsoid und mit $R_x = R_y = R_z$ die Spektraldichte für einen sphärischen Rotator berechnet werden: Es ergeben sich die bekannten Formeln von Woessner {183} und Abragam {1}.

Aus Gl. (4.17) und Gl. (3.37) resultiert schließlich die - hier nicht aufgeführte - intramolekulare dipolare Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1^{dd} für das Zwei-$\frac{1}{2}$-Spinsystem I-{S}.

In Flüssigkeiten gilt, so lange keine extrem hohe Viskosität vorliegt, die "extreme narrowing"-Bedingung (Abschnitt 3.2)

$$\omega^2 \tau_i^2 \ll 1, \quad \omega^2 \ll 36 L^2. \tag{4.18}$$

Mit der "extreme narrowing"-Bedingung (4.18) werden die Spektraldichtefunktionen (4.17) frequenzunabhängig:

$$J_h(\omega) = r^{-6} K_h \left[432 L^2 (Rd+e) \tau_P^2 \tau_M^2 + C_1 \tau_1 + C_2 \tau_2 + C_3 \tau_3 \right]. \tag{4.19}$$

Zum gleichen Resultat gelangt man, wenn erst die "extreme narrowing"-Bedingung $\omega^2 \tau_i^2 \ll 1$ in Gl. (4.16) eingeführt und dann die Singularität beseitigt wird.

Gl. (4.19) in Gl. (3.37) eingesetzt liefert die intramolekulare dipolare Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1^{dd} für das Zwei-$\frac{1}{2}$-Spinsystem I-{S} unter der "extreme narrowing"-Bedingung (in SI-Einheiten mit der Permeabilität μ_o):

$$\frac{1}{T_1^{dd}} = \frac{1}{2}\left(\frac{\mu_o}{4\pi}\right)^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 r^{-6} \left[432L^2(Rd+e)\tau_P^2\tau_M^2 + C_1\tau_1 + C_2\tau_2 + C_3\tau_3\right]. \qquad (4.20)$$

Mit den Zahlenwerten für $\hbar$ und für die Konstanten γ_I und γ_S des hier untersuchten Zwei-Spinsystems ^{13}C-{^1H} folgt

$$\frac{1}{T_1^{dd}} = 3.60\cdot10^{10}\ \{r_{CH}\}^{-6}\ f(\tau_c)\ \text{rad}^2\ \text{s}^{-2}. \qquad (4.21)$$

Darin bedeuten $\{r_{CH}\}$ der Zahlenwert des internulearen CH-Abstandes in Å und

$$f(\tau_c) = \frac{1}{2}\left[C_{PMC}\tau_P^2\tau_M^2 + C_1\tau_1 + C_2\tau_2 + C_3\tau_3\right]\ (\text{rad}^2\ \text{s}^{-1})^{-1} \qquad (4.22)$$

mit

$$C_{PMC} = 432L^2(d+e). \qquad (4.23)$$

Mit dem Zahlenwert $\{r_{CH}\}$ des internuklearen CH-Abstandes in pm gilt

$$\frac{1}{T_1^{dd}} = 3.6\cdot10^{22}\ \{r_{CH}\}^{-6}\ f(\tau_c)\ \text{rad}^2\ \text{s}^{-2}. \qquad (4.21a)$$

Die Gleichungen (4.20) und (4.21) gelten für die Wechselwirkung von zwei Spins. Aus der Proportionalität zwischen $1/T_1^{dd}$ und $1/r^6$ folgt, daß in den hier untersuchten organischen Molekülen nur intramolekulare Wechselwirkungen von Bedeutung sind, während die intermolekularen Wechselwirkungen vernachlässigt werden können. Andererseits gibt es kaum organische Moleküle in denen nur zwei Spins miteinander wechselwirken. Die Wechselwirkung zwischen zwei ^{13}C-Kernen kann zwar wegen

deren geringen Häufigkeit ausgeschlossen werden, dagegen muß bei der Relaxation des i-ten ^{13}C-Kerns die Wechselwirkung mit allen j ^{1}H-Kernen berücksichtigt werden. Damit gilt allgemein an Stelle von Gl. (4.21)

$$\frac{1}{T_1^{dd}} = 3.60 \cdot 10^{10} \sum_{j=1}^{n_H} \{r_{ij}\}^{-6} \, f(\tau_c)_{ij} \qquad (4.24)$$

mit

$$f(\tau_c)_{ij} = \frac{1}{2} \left\{ (C_{PMC})_{ij} \tau_P^2 \tau_M^2 + (C_1)_{ij} \tau_1 + (C_2)_{ij} \tau_2 + (C_3)_{ij} \tau_3 \right\}, \qquad (4.22a)$$

$$(C_{PMC})_{ij} = 432 L^2 (d_{ij} + e_{ij}) \qquad (4.23a)$$

und n_H als Gesamtzahl der ^{1}H-Kerne im Molekül. Vorausgesetzt ist dabei, daß die Komponente des Magnetisierungsvektors in Feldrichtung mit der phänomenologischen Blochschen Differentialgleichung (2.5) beschrieben werden kann und daß keine Kreuzkorrelationen zwischen den Wechselwirkungen verschiedener Spinpaare auftreten. Für Protonen entkoppelte ^{13}C-Daten sind Kreuzkorrelationseffekte von untergeordneter Bedeutung {104}; für selektive Experimente, bei denen in einzelne Linien eines Multipletts eingestrahlt wird, müssen dagegen Kreuzkorrelationen berücksichtigt werden {179}.

Entsprechend Gl. (4.24) wird in erster Näherung bei den mit einer unterschiedlichen Zahl von H-Atomen substituierten C-Atomen eines Moleküls für die Spin-Gitter-Relaxationszeiten die Abstufung

$$T_1^{dd}(CH_3) < T_1^{dd}(CH_2) < T_1^{dd}(CH) \ll T_1^{dd}(C)$$

beobachtet {5}; sofern keine besonderen sterischen Bedingungen, keine interne Rotation und ausschließlich ein dipolarer Relaxationsmechanismus vorliegt. Diese Abstufung erklärt sich durch den starken Einfluß des $1/r_{CH}^6$ Terms; dadurch bestimmen vor allem die unmittelbar benachbarten ^{1}H-Kerne die dipolare Relaxationszeit.

Mit den Spektraldichtefunktionen (4.17) kann auch die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 eines Zwei-$\frac{1}{2}$- Spinsystems gleicher Spins und die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 für ungleiche und gleiche Spins berechnet werden, wenn Gl. (4.17) in die entsprechenden Ausdrücke {1} für T_1 und T_2 eingesetzt wird.

4.4 Overhausereffekt

Wird Gl. (4.17) in Gl. (3.39) eingesetzt, so ergibt sich der abstandsunabhängige und frequenzabhängige Overhausereffekt für das hier vorliegende Zwei-$\frac{1}{2}$- Spinsystem I-{S}. Für die "extreme narrowing"- Bedingung folgt mit den Gleichungen (4.19) und (3.39) der bekannte Ausdruck

$$NOE = 1+\eta_{I-\{S\}} = 1 + \frac{\gamma_S}{2\gamma_I} . \tag{4.25}$$

Der Overhausereffekt ist also für den dipolaren Relaxationsmechanismus abstands- und frequenzunabhängig.

Für den i-ten I-Kern muß für die Berechnung der Spektraldichten (4.19) die Wechselwirkung mit allen j S-Kernen berücksichtigt werden (analog Gl. (4.24) für die dipolare Relaxationszeit).

Wenn der Kern I nur durch Dipol-Dipol-Kopplung mit dem Kern S relaxiert folgt für den "extreme narrowing"-Fall aus den Gleichungen (3.19), (3.20), (3.37), (3.38) und (4.19) für den NOE-Faktor (3.22) wegen

$$\frac{T_i^{II}}{T_i^{IS}} = \frac{W_2-W_0}{W_0+2W_{I1}+W_2} = \frac{I(I+1)}{2S(S+1)} \tag{4.26}$$

auch für den Fall I≠S

$$\eta_{I-\{S\}} = \frac{\gamma_S}{2\gamma_I} . \tag{4.27}$$

Die Übergangswahrscheinlichkieten W_0 und W_2 (Abb. 3-3) werden nur durch den Dipol-Dipol-Mechanismus verursacht. Alle anderen Mechanismen beeinflussen lediglich die Übergangswahr-

scheinlichkeiten W_{I1} {121,175}. Eine Ausnahme gilt für die skalare Kopplung durch chemischen Austausch: In diesem Fall wird auch W_0 beeinflußt {104}.

Werden die Übergangswahrscheinlichkeiten W_{I1}, die durch Dipol-Dipol-Relaxation verursacht werden, mit W_{I1}^{dd} und diejenigen, die durch alle anderen Mechanismen verursacht werden, mit W_{I1}^{o} bezeichnet, gilt nach Gl. (3.19) mit Gl. (3.35):

$$\frac{1}{T_1^{dd}} = W_0 + 2W_{I1}^{dd} + W_2, \tag{3.19a}$$

$$\frac{1}{T_1^{exp}} = W_0 + 2W_{I1}^{dd} + 2W_{I1}^{o} + W_2. \tag{3.19b}$$

Dann ergibt sich für den meßbaren NOE-Faktor η_I aus Gl. (3.22)

$$\eta_I = \frac{(W_2-W_0)(W_0+2W_{I1}^{dd}+W_2)}{(W_0+2W_{I1}^{dd}+W_2)(W_0+2W_{I1}^{dd}+2W_{I1}^{o}+W_2)} \frac{S(S+1)}{I(I+1)} \frac{\gamma_S}{\gamma_I}$$

$$= \frac{T_1^{II}}{T_1^{IS}} \frac{1/T_1^{dd}}{1/T_1^{exp}} \frac{S(S+1)}{I(I+1)} \frac{\gamma_S}{\gamma_I} . \tag{4.28}$$

Für den "extreme narrowing"-Fall folgt mit Gl. (4.19) über Gl. (4.26)

$$\eta_I = \frac{\gamma_S}{2\gamma_I} \frac{1/T_1^{dd}}{1/T_1^{exp}} . \tag{2.8a}$$

Da in der Praxis der Dipol-Dipol-Mechanismus nie allein auftritt, stellt Gl. (4.27) den für alle Experimente zu beobachtenden maximalen NOE-Faktor für einen dipolaren Relaxationsmechanismus im "extreme narrowing"-Fall dar. Für ein ^{13}C-{^1H}-Experiment gilt Gl. (2.7), $\eta_{c,max} = 1.988$, und damit Gl. (2.8).

5 Intramolekulare dipolare Spin-Gitter-Relaxationszeit und Overhausereffekt für anisotrope Molekülbewegungen mit internen Rotationen

5.1 Woessner-Formalismus

Bisher wurden die betrachteten Moleküle bei der rotatorischen Bewegung als starr und damit alle internuklearen Abstände als zeitunabhängig angenommen. In den hier untersuchten Methylbenzolen tritt eine interne Rotation der Methylgruppen auf. Es muß daher untersucht werden, in welcher Weise die interne Rotation die intramolekulare dipolare Relaxationszeit und den Overhausereffekt beeinflußt. Dabei sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Die Länge des internuklearen Vektors wird durch die interne Rotation zeitabhängig,
2. die Länge des internuklearen Vektors bleibt bei der internen Rotation zeitunabhängig.

Ausgangspunkt für beide Fälle ist eine Gleichung von Woessner {183,184} für die Orientierungsfunktionen in Gegenwart interner Rotationen. Wie bei allen bisherigen theoretischen Ansätzen wird dabei angenommen, daß die interne Rotation unabhängig von der Brownschen molekularen Gesamtbewegung erfolgt.

Die Autokorrelationsfunktionen (3.31) für eine rotatorische anisotrope Molekülbewegung mit interner Rotation ergeben sich, wenn statt des Koordinatensystems S(x,y,z) in Abschnitt 4.2 ein Koordinatensystem S'(x',y',z') eingeführt wird, dessen Achsen - wie im Falle von S - mit den drei Rotationsdiffusionsachsen des Moleküls zusammenfallen. Die Richtungskosinusse des internuklearen Vektors in S' zur Zeit t mögen l', m', n' sein.

Die interne Rotation läßt sich dadurch berücksichtigen, daß die Richtungskosinusse in S' im Gegensatz zu den entsprechenden l, m, n in S des Abschnittes 4.2 als zeitabhängig betrachtet werden. Deshalb mögen l", m", n" die entsprechenden Richtungskosinusse zur Zeit t+τ sein. Ferner sei r' die Länge des internuklearen Vektors zur Zeit t und r" dessen Länge zur Zeit t+τ.

Mit den Transformationen (4.1) und (4.2) sowie der Bedingung (4.3) ergeben sich die zeitunabhängigen Anfangswerte $F_h(t)$ mit l', m', n' und r'. Wegen der rotatorischen Brownschen molekularen Gesamtbewegung werden die Matrixelemente b_{ij} und wegen der internen Rotation werden l", m", n" und r" zeitabhängig. Da die interne Rotation unabhängig von der Brownschen Bewegung erfolgen soll, kann die Zeitmittelung über die beiden Bewegungstypen getrennt erfolgen. Dann ergibt sich in Analogie zu Gl. (4.6) und Gl. (4.7)

$$G_h(\tau) = \langle F_h(t)F_h^*(t+\tau)\rangle$$

$$= \left\langle P \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\pi} \sin\theta \; \langle F_h(t)F_h^*(t+\tau)\rangle_{S_o} \, d\theta \right\rangle \qquad (5.1)$$

mit $\langle F_h(t)F_h^*(t+\tau)\rangle_{S_o} = F_h(t)\langle F_h^*(t+\tau)\rangle_{S_o}$ und h = 0,1,2.

Die innere spitze Klammer in Gl. (5.1) gibt die Zeitmittelung über die rotatorische Brownsche Bewegung an. Die Werte des internuklearen Vektors und dessen Richtungskosinusse sind bei dieser Mittelung noch nicht für konkrete Molekülgeometrien spezifiert. Die äußere spitze Klammer kennzeichnet die Zeitmittelung über die interne Rotation, d. h. über Anfangs- und Endwerte des internuklearen Vektors und dessen

Richtungskosinusse für eine konkrete Molekülgeometrie. Mit den Berechnungen für den rotatorischen molekularen Bewegungsanteil $\langle F_h^*(t+\tau)\rangle_{S_o}$ entsprechend Abschnitt 4.2 ergibt sich aus Gl. (5.1) nach Woessner {183,184} statt Gl. (4.9) jetzt:

$$\begin{aligned} G_h(\tau) &= \langle F_h(t) F_h^*(t+\tau)\rangle \\ &= \frac{1}{2} K_h \Big\langle C_Q \exp(-|\tau|/\tau_P) \\ &\quad + C_N \exp(-|\tau|/\tau_M) \\ &\quad + C_{10} \exp(-|\tau|/\tau_1) \\ &\quad + C_{20} \exp(-|\tau|/\tau_2) \\ &\quad + C_{30} \exp(-|\tau|/\tau_3)\Big\rangle, \\ &\quad h = 0,1,2, \end{aligned} \tag{5.2}$$

mit den geometrischen Koeffizienten

$$C_Q = f-g, \tag{5.3a}$$

$$C_N = f+g, \tag{5.3b}$$

$$C_{10} = 6m'n'm''n''r'^{-3}r''^{-3}, \tag{5.3c}$$

$$C_{20} = 6l'n'l''n''r'^{-3}r''^{-3}, \tag{5.3d}$$

$$C_{30} = 6l'm'l''m''r'^{-3}r''^{-3}; \tag{5.3e}$$

dabei gilt

$$f = \frac{1}{2}\left\{3(l'^2 l''^2 + m'^2 m''^2 + n'^2 n''^2) - 1\right\} r'^{-3} r''^{-3} \tag{5.4a}$$

und

$$\begin{aligned} g = \frac{1}{2}\Big\{ & \delta_1 (l'^2 l''^2 + m'^2 n''^2 + n'^2 m''^2) \\ & + \delta_2 (m'^2 m''^2 + l'^2 n''^2 + n'^2 l''^2) \\ & + \delta_3 (n'^2 n''^2 + l'^2 m''^2 + m'^2 l''^2)\Big\} r'^{-3} r''^{-3}. \end{aligned} \tag{5.4b}$$

Die übrigen Abkürzungen entsprechen denen der Gl. (4.9):

$$K_0 = 4/5, \quad K_1 = 2/15, \quad K_2 = 8/15, \tag{5.5}$$

$$1/\tau_P = 6(R+\sqrt{(R^2-L^2)}), \tag{5.6a}$$

$$1/\tau_M = 6(R-\sqrt{(R^2-L^2)}), \tag{5.6b}$$

$$1/\tau_1 = 4R_x + R_y + R_z, \tag{5.6c}$$

$$1/\tau_2 = R_x + 4R_y + R_z, \tag{5.6d}$$

$$1/\tau_3 = R_x + R_y + 4R_z, \tag{5.6e}$$

$$R = \frac{1}{3}(R_x+R_y+R_z), \tag{5.7}$$

$$L^2 = \frac{1}{3}(R_xR_y+R_xR_z+R_yR_z), \tag{5.8}$$

$$\delta_i = (R_i-R)/\sqrt{(R^2-L^2)}, \quad i = x,y,z. \tag{5.9}$$

Zur weiteren Berechnung der Autokorrelationsfunktion (5.2) muß die Zeitabhängigkeit der Richtungskosinusse des internuklearen Vektors in der rotierenden Molekülgruppe und - für den allgemeinsten Fall - auch die Zeitabhängigkeit der Größe dieses internuklearen Vektors berücksichtigt werden.

Bei der hier interessierenden Methylgruppenrotation liegt eine interne Rotation um nur eine Einfachbindung vor. Für diesen Fall können innerhalb des Rotationsdiffusionsmodells, d. h. bei Rotationen um sehr kleine Winkelschritte, grundsätzlich fünf Modelle benutzt werden:

1. Ein stochastischer Diffusionsprozeß (bei dem alle Rotationsorientierungen gleiche Wahrscheinlichkeit haben)

   a) zwischen äquivalenten Positionen {22,182,183} oder

   b) zwischen nichtäquivalenten Positionen,

2. ein Sprungmodell mit Sprüngen zwischen

   a) drei äquivalenten Positionen {22,182,183},

   b) zwischen drei nichtäquivalenten Positionen {109,190, 191,192} oder

   c) zwischen drei Positionen, von denen zwei äquivalent sind {164}.

Bisherige Berechnungen führten für das Modell der stochastischen Diffusion und für das Sprungmodell - innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen - zu gleiche Ergebnissen {11,25,97,106}. Ausgewählt wurde das Modell 2c, da ein Sprungmodell mehr den chemischen Vorstellungen entspricht und da es bezüglich der Methylbenzole realistischer erscheint als ein Sprungmodell mit drei äquivalenten oder drei nichtäquivalenten Konformationen.

5.2 Spin-Paar mit zeitabhängigem internuklearen Abstand bei den internen Rotationen

5.2.1 Autokorrelationsfunktionen

Die interne Rotation erfolgt im allgemeinsten Fall um eine bezüglich des Molekülkoordinatensystems $S'(x',y',z')$ beliebig orientierte und starre Achse [24]. Zweckmäßigerweise wird ein neues Koordinatensystem $S'_R(x'_R,y'_R,z'_R)$ eingeführt, bei dem eine Achse (gewählt wird z'_R) mit der internen Rotationsachse zusammenfällt. Ferner sollen die interne Rotationsachse und das relaxierende C-Atom in einer S'_R-Ebene (gewählt wird x'_R,y'_R) liegen.

Die Orientierung von S' relativ zu S'_R läßt sich durch modifizierte Eulersche Winkel α, β und γ festlegen (Abb. 5-1 bis 5-3). Dazu wird das ursprüngliche Molekülkoordinatensystem $S'(x',y',z')$ zunächst parallel verschoben bis die interne Rotaionsachse (RA) durch den Koordinatenursprung verläuft. Als erste Drehung wird das Koordinatensystem S' um den Winkel α im Gegenuhrzeigersinn um die z'-Achse gedreht bis die x'-Achse in der Ebene liegt, die durch die interne Rotationsachse und das relaxierende C-Atom (•) bestimmt ist (Abb. 5-1). Das sich ergebende Koordinatensystem ist durch die Achsen x^*,y^*,z' gekennzeichnet. Im nächsten Schritt werden die Achsen x^*,y^*,z' um die x^*-Achse im Gegenuhrzeigersinn um den Winkel β gedreht bis die z'-Achse in der Ebene liegt, die durch die interne Rotationsachse und das relaxierende C-Atom bestimmt ist (Abb. 5-2). Diese Drehung erzeugt ein anderes Zwischensystem, die x^*,y'_R,z^*-Achsen. Schließlich werden die x^*,y'_R,z^*-Achsen im Gegenuhrzeigersinn um den Winkel γ gedreht bis die z^*-Achse mit

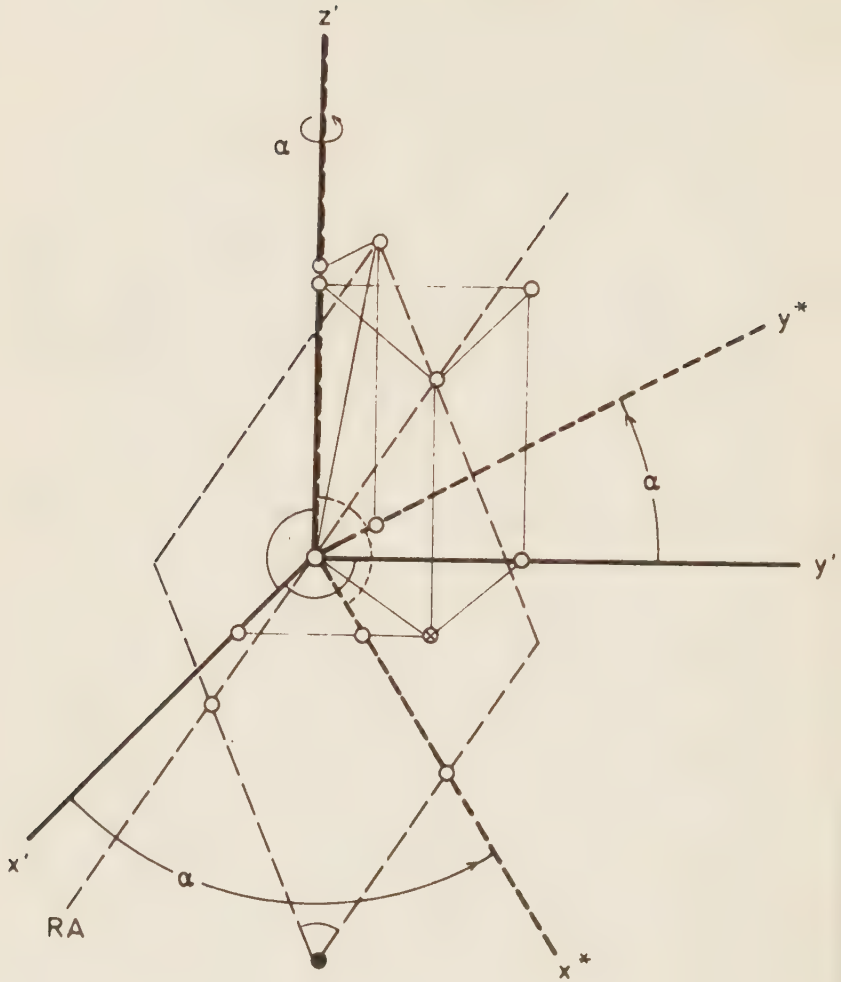


Abb. 5-1. Drehung zur Definition des Eulerschen Winkels α.
[---]: Ebene mit interner Rotationsachse RA und dem relaxierenden Kohlenstoffatom (●).

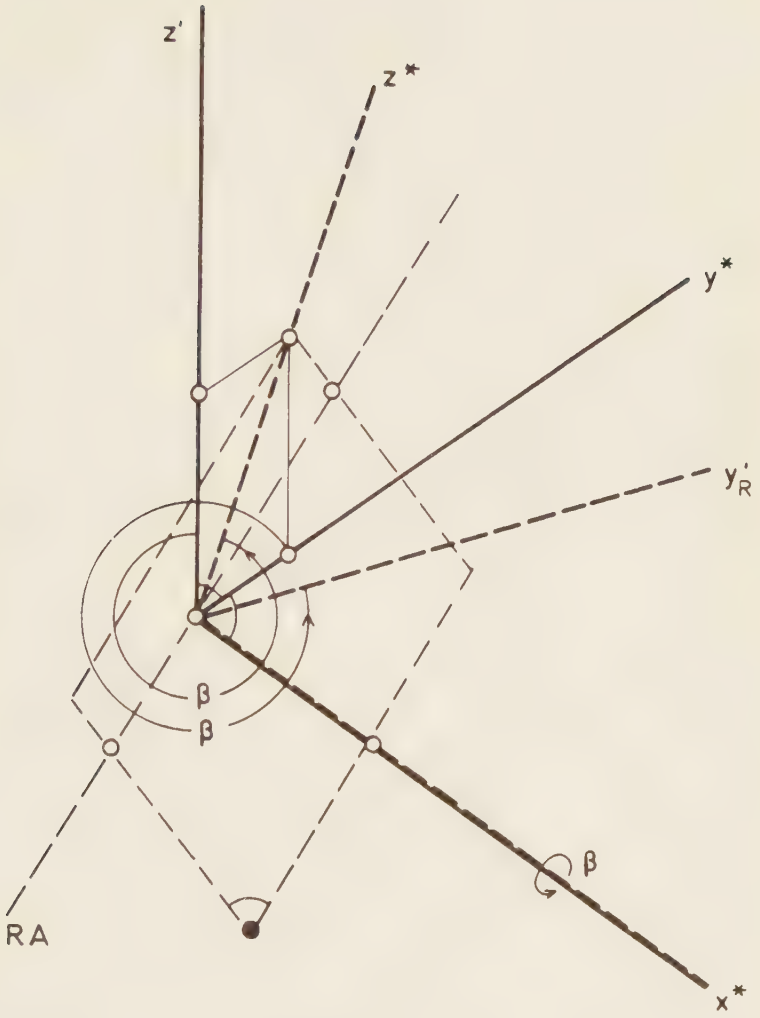


Abb. 5-2. Drehung zur Definition des Eulerschen Winkels β
(s. auch Abb. 5-1).

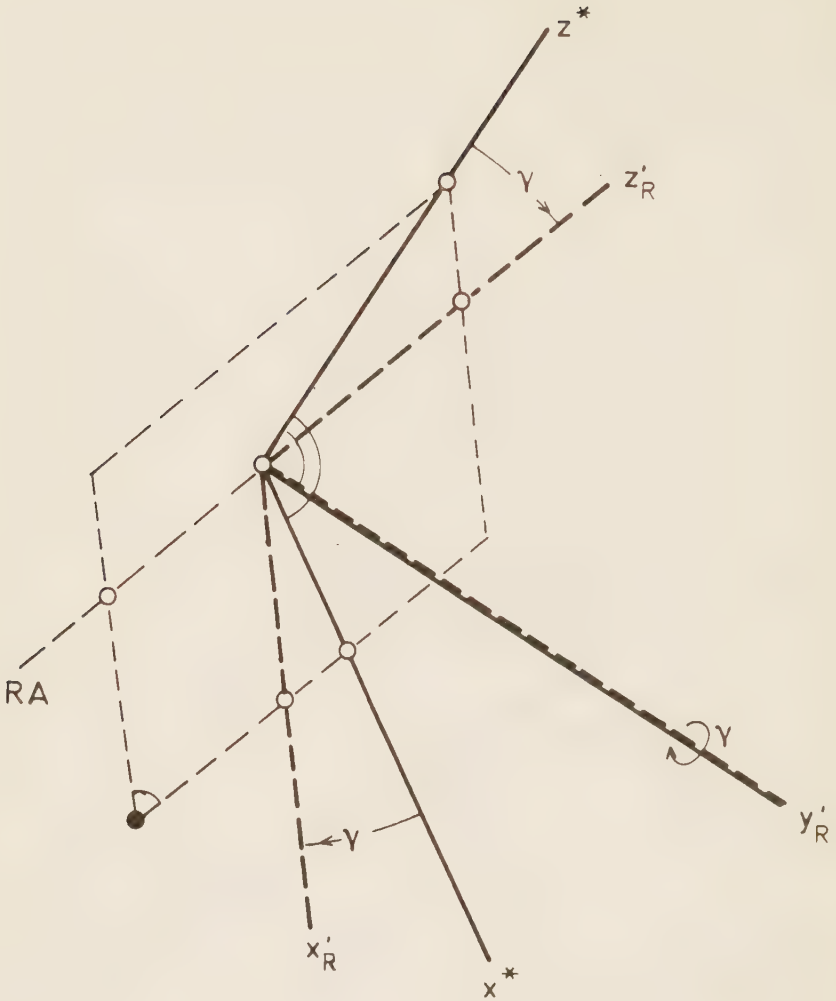


Abb. 5-3. Drehung zur Definition des Eulerschen Winkels γ (s. auch Abb. 5-1).

der internen Rotationsachse zusammenfällt (Abb. 5-3). Es entsteht das gewünschte Koordinatensystem $S'_R(x'_R, y'_R, z'_R)$.

Zur Zeit t ist dann der Zusammenhang zwischen den Richtungskosinussen des internuklearen Vektors in S' und S'_R durch die Transformation

$$\begin{pmatrix} l' \\ m' \\ n' \end{pmatrix} = D \begin{pmatrix} l'_R \\ m'_R \\ n'_R \end{pmatrix} \tag{5.10}$$

gegeben, wenn l', m', n' wieder die Richtungskosinusse bezüglich der x', y', z'-Achsen sind. Die Elemente der Transformationsmatrix D können über das dreifache Produkt der einzelnen Drehungen erhalten werden. Die erste Drehung um z' läßt sich durch eine Matrix A beschreiben:

$$\begin{pmatrix} l' \\ m' \\ n' \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} l^* \\ m^* \\ n' \end{pmatrix} \tag{5.11}$$

mit

$$A = \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{5.11a}$$

Ähnlich wird die Drehung von x^*, y^*, z' nach x^*, y'_R, z^* durch eine Matrix B beschrieben:

$$\begin{pmatrix} l^* \\ m^* \\ n' \end{pmatrix} = B \begin{pmatrix} l^* \\ m'_R \\ n^* \end{pmatrix} \tag{5.12}$$

mit

$$B = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\beta & -\sin\beta \\ 0 & \sin\beta & \cos\beta \end{pmatrix}. \tag{5.12a}$$

Die letzte Drehung um y'_R auf x'_R, y'_R, z'_R wird durch eine Matrix C beschrieben:

$$\begin{pmatrix} l^* \\ m'_R \\ n^* \end{pmatrix} = C \begin{pmatrix} l'_R \\ m'_R \\ n'_R \end{pmatrix} \tag{5.13}$$

mit

$$C = \begin{pmatrix} \cos\gamma & 0 & \sin\gamma \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\gamma & 0 & \cos\gamma \end{pmatrix}. \tag{5.13a}$$

Demnach ist die Matrix der vollständigen Transformation (5.10) das Produkt der aufeinanderfolgenden Matrizen

$$D = ABC. \tag{5.14}$$

Die Richtungskosinusse l'_R, m'_R und n'_R des internuklearen Vektors zwischen dem relaxierenden Kohlenstoffatom und dem intern rotierenden Proton der Methylgruppe im Koordinatensystem $S'_R(x'_R, y'_R, z'_R)$ ergeben sich in Erweiterung der spezielle-

ren Fälle von Woessner {184} und Tsutsumi {164} aus Abbildung (5-4): Die Protonen befinden sich in der Methylgruppe mit dem Methylkohlenstoffatom C2. C1 ist das substituierte Kohlenstoffatom des Moleküls und Cx dessen relaxierendes Kohlenstoffatom. Die interne Rotation erfolgt um die Bindung C1-C2. Die Protonen können im Sprungmodell die Positionen 1, 2 und 3 einnehmen. Position 1 ist zur Zeit t durch die Azimutwinkel $\phi'(t)=\chi$ - gemessen von Cx - und die äquivalenten Positionen 2 und 3 sind zur Zeit t durch den Azimutwinkel $\phi'(t)=\chi\pm\Omega$ charakterisiert.

Für die Richtungskosinusse des internuklearen Vektors der Länge r' zur Zeit t folgt aus Abbildung (5-4):

$$\begin{aligned} l'_R &= (v\cos\phi'(t) - u)/r', \\ m'_R &= (v\sin\phi'(t))/r', \\ n'_R &= w/r'. \end{aligned} \tag{5.15}$$

Mit Gl. (5.10) ergibt sich

$$\begin{aligned} l' &= (A + B\cos\phi'(t) + C\sin\phi'(t))/r', \\ m' &= (D + E\cos\phi'(t) + F\sin\phi'(t))/r', \\ n' &= (G + H\cos\phi'(t) + I\sin\phi'(t))/r', \end{aligned} \tag{5.16a}$$

sowie

$$r'^2 = Q_1 - 2Q_2\cos\phi'(t). \tag{5.16b}$$

Dabei bedeuten:

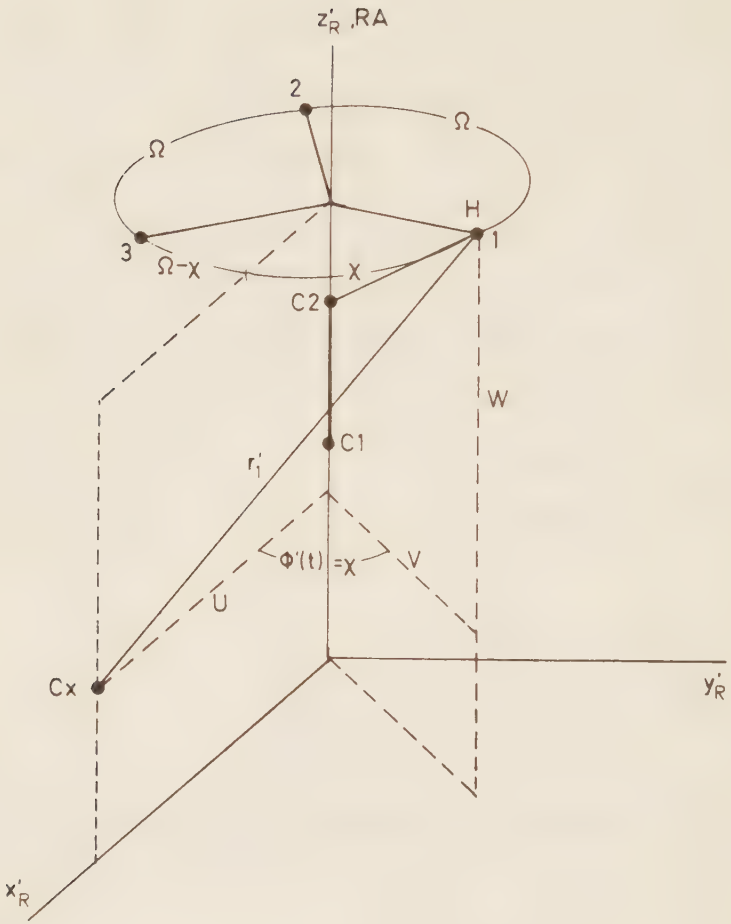


Abb. 5-4. Definition der Richtungskosinusse l'_R, m'_R, n'_R des internuklearen Vektors r' (gezeichnet für r'_1) zwischen dem relaxierenden Kohlenstoffatom Cx und den Protonen H1, H2, H3 der um die C1-C2-Bindung rotierenden Methylgruppe im Koordinatensystem $S'_R(x'_R, y'_R, z'_R)$.

$$A = w(\cos\alpha \sin\gamma + \sin\alpha \sin\beta \cos\gamma) \\ -u(\cos\alpha \cos\gamma - \sin\alpha \sin\beta \sin\gamma), \qquad (5.17a)$$

$$B = v(\cos\alpha \cos\gamma - \sin\alpha \sin\beta \sin\gamma), \qquad (5.17b)$$

$$C = -v \sin\alpha \cos\beta, \qquad (5.17c)$$

$$D = w(\sin\alpha \sin\gamma - \cos\alpha \sin\beta \cos\gamma) \\ -u(\sin\alpha \cos\gamma + \cos\alpha \sin\beta \sin\gamma), \qquad (5.17d)$$

$$E = v(\sin\alpha \cos\gamma + \cos\alpha \sin\beta \sin\gamma), \qquad (5.17e)$$

$$F = v \cos\alpha \cos\beta, \qquad (5.17f)$$

$$G = w \cos\beta \cos\gamma + u \cos\beta \sin\gamma, \qquad (5.17g)$$

$$H = -v \cos\beta \sin\gamma, \qquad (5.17h)$$

$$I = v \sin\beta, \qquad (5.17i)$$

$$Q_1 = u^2 + v^2 + w^2, \qquad (5.17j)$$

$$Q_2 = uv. \qquad (5.17k)$$

Zur Berechnung des zeitlichen Mittelwertes der Autokorrelationsfunktionen (5.2) im Sprungmodell mit den drei Positionen 1, 2 und 3, von denen zwei äquivalent sind (2 und 3), sind noch die Besetzungswahrscheinlichkeiten der drei Positionen zur Zeit t und zur Zeit $t+\tau$ erforderlich. Diese sind bei Tsutsumi {164} für eine symmetrische Potentialkurve angegeben (Abb. 5-5). Die Potentialenergien für die Position 1 und 2 (oder 3) seien E_a und E_b; die Potentialenergien bei den Maxima zwischen den Positionen 1 und 2 bzw. 2 und 3 seien E_c bzw. E_d. Die a priori Wahrscheinlichkeiten $P(\phi'(t),t)$ zur Zeit t für die Besetzung der einzelnen Positionen betragen nach der Boltzmann-Statistik {164}

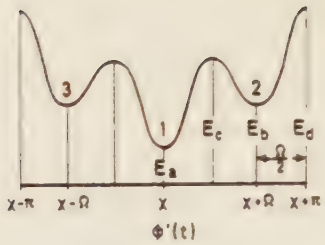


Abb. 5-5. Potentialkurve für das Sprungmodell mit drei Positionen, von denen zwei äquivalent sind (vgl. {164}).

$$P(\chi,t) = N, \tag{5.18a}$$

$$P(\chi+\Omega,t) = P(\chi-\Omega,t) = N \exp[-(E_b-E_a)/kT], \tag{5.18b}$$

mit

$$N = \{1+2\exp[-(E_b-E_a)/kT]\}^{-1}. \tag{5.18c}$$

Die Sprunghäufigkeiten oder Sprungraten pro Zeiteinheit seien

$$W(1\to2) = W(1\to3) = \exp[-(E_c-E_a)/kT] \equiv W_1, \tag{5.19a}$$

$$W(2\to1) = W(3\to1) = \exp[-(E_c-E_b)/kt] \equiv W_2, \tag{5.19b}$$

$$W(2\to3) = W(3\to2) = \exp[-(E_d-E_b)/kT] \equiv W_0. \tag{5.19c}$$

Aus Gl. (5.19a) und Gl. (5.19b) folgt

$$\exp[-(E_b-E_a)/kT] = W_1/W_2 \tag{5.20}$$

und damit für die a priori Wahrscheinlichkeiten (5.18)

$$P(\chi,t) = W_2/(2W_1+W_2) \equiv \ell_1, \tag{5.21a}$$

$$P(\chi+\Omega,t) = P(\chi-\Omega,t) = W_1/(2W_1+W_2) \equiv \ell_2. \tag{5.21b}$$

Die insgesamt neun abhängigen Wahrscheinlichkeiten $P(\phi''(t),t+\tau|\phi'(t),t) = P(\phi'(t+\tau),t+\tau|\phi'(t),t)$ zur Zeit $t+\tau$ in Abhängigkeit von den drei a priori Wahrscheinlichkeiten $P(\phi'(t),t)$ zur Zeit t ergeben sich als Lösungen der Differentialgleichungen für die anteiligen Besetzungen jeder Position [164]:

$$P(\chi,t+\tau|\chi,t) = \ell_1 + 2\ell_2\exp(-\tau/\tau_T), \tag{5.22a}$$

$$P(\chi+\Omega,t+\tau|\chi,t) = \ell_2(1 - \exp(-\tau/\tau_T)), \tag{5.22b}$$

$$P(\chi-\Omega,t+\tau|\chi,t) = \ell_2(1 - \exp(-\tau/\tau_T)), \tag{5.22c}$$

$$P(\chi,t+\tau|\chi+\Omega,t) = \ell_1(1 - \exp(-\tau/\tau_T)), \tag{5.22d}$$

$$P(\chi+\Omega,t+\tau|\chi+\Omega,t) = \ell_2 + \tfrac{1}{2}(\ell_1\exp(-\tau/\tau_T) + \exp(-\tau/\tau_S)), \tag{5.22e}$$

$$P(\chi-\Omega,t+\tau|\chi+\Omega,t) = \ell_2 + \tfrac{1}{2}(\ell_1\exp(-\tau/\tau_T) - \exp(-\tau/\tau_S)), \tag{5.22f}$$

$$P(\chi,t+\tau|\chi-\Omega,t) = \ell_1(1 - \exp(-\tau/\tau_T)), \tag{5.22g}$$

$$P(\chi+\Omega,t+\tau|\chi-\Omega,t) = \ell_2 + \tfrac{1}{2}(\ell_1\exp(-\tau/\tau_T) - \exp(-\tau/\tau_S)), \tag{5.22h}$$

$$P(\chi-\Omega,t+\tau|\chi-\Omega,t) = \ell_2 + \tfrac{1}{2}(\ell_1\exp(-\tau/\tau_T) + \exp(-\tau/\tau_S)); \tag{5.22i}$$

dabei gilt

$$1/\tau_T = 2W_1+W_2, \tag{5.23a}$$

$$1/\tau_S = 2W_0+W_2. \tag{5.23b}$$

Für die zeitliche Mittelung der Autokorrelationsfunktionen (5.2) folgt dann

$$
\begin{aligned}
G_h(\tau) &= \langle F_h(t) F_h^*(t+\tau) \rangle \\
&= \tfrac{1}{2} K_h \sum_{\phi'(t)} \sum_{\phi''(t)} P\{\phi'(t),t\}\, P\{\phi''(t),t+\tau \mid \phi'(t),t\} \\
&\qquad \times \{ C_Q \exp(-|\tau|/\tau_P) \\
&\qquad + C_N \exp(-|\tau|/\tau_M) \\
&\qquad + C_{10} \exp(-|\tau|/\tau_1) \\
&\qquad + C_{20} \exp(-|\tau|/\tau_2) \\
&\qquad + C_{30} \exp(-|\tau|/\tau_3) \}. \qquad (5.24)
\end{aligned}
$$

Mit den a priori Wahrscheinlichkeiten (5.21), den bedingten Wahrscheinlichkeiten (5.22), den Richtungskosinussen (5.16a) und der Abkürzung (5.16b) ergeben sich über Gl. (5.24) für die Autokorrelationsfunktionen (5.2) die Gleichungen (5.25). Dazu sind für die Richtungskosinusse l", m", n" zur Zeit t+τ die Winkel $\phi'(t)$ durch $\phi''(t)$ und die Beträge r' des internuklearen Vektors durch r" zu ersetzen. Ferner werden gemäß Abbildung 5-4 die Beträge des internuklearen Vektors für die Positionen 1, 2 und 3 mit den Azimutwinkeln χ, χ+Ω und χ-Ω als r_1, r_2 und r_3 bezeichnet.

$$
\begin{aligned}
G_h(\tau) &= \langle F_h(t) F_h^*(t+\tau) \rangle \\
&= \tfrac{1}{2} K_h \Big\{ \big[C_{Q0} + C_{Q1T} \exp(-|\tau|/\tau_T) + C_{Q1S} \exp(-|\tau|/\tau_S) \big] \exp(-|\tau|/\tau_P) \\
&\quad + \big[C_{N0} + C_{N1T} \exp(-|\tau|/\tau_T) + C_{N1S} \exp(-|\tau|/\tau_S) \big] \exp(-|\tau|/\tau_M) \\
&\quad + \big[C_{100} + C_{101T} \exp(-|\tau|/\tau_T) + C_{101S} \exp(-|\tau|/\tau_S) \big] \exp(-|\tau|/\tau_1) \\
&\quad + \big[C_{200} + C_{201T} \exp(-|\tau|/\tau_T) + C_{201S} \exp(-|\tau|/\tau_S) \big] \exp(-|\tau|/\tau_2) \\
&\quad + \big[C_{300} + C_{301T} \exp(-|\tau|/\tau_T) + C_{301S} \exp(-|\tau|/\tau_S) \big] \exp(-|\tau|/\tau_3) \Big\}, \\
&\quad h = 0,1,2. \qquad (5.25)
\end{aligned}
$$

Die C-Koeffizienten sind in den Gleichungen (5.26) bis (5.33) definiert und im Anhang A zusammengestellt. Für die übrigen Abkürzungen gelten die Gleichungen (5.5), (5.6) und (5.23).

5.2.2 Spin-Gitter-Relaxationszeit

Für die dipolaren Spin-Gitter-Relaxationszeiten (3.37) müssen zunächst wieder die Spektraldichten (3.30) berechnet werden. Durch Einsetzen von Gl. (5.25) in Gl. (3.30) folgt unter Berücksichtigung von Gl. (3.8):

$$
\begin{aligned}
J_h(\omega) = K_h \Big\{ & C_{Q0} f(\tau_P) + C_{Q1T} f(\tau_{PT}) + C_{Q1S} f(\tau_{PS}) \\
& + C_{N0} f(\tau_M) + C_{N1T} f(\tau_{MT}) + C_{N1S} f(\tau_{MS}) \\
& + C_{100} f(\tau_1) + C_{101T} f(\tau_{1T}) + C_{101S} f(\tau_{1S}) \\
& + C_{200} f(\tau_2) + C_{201T} f(\tau_{2T}) + C_{201S} f(\tau_{2S}) \\
& + C_{300} f(\tau_3) + C_{301T} f(\tau_{3T}) + C_{301S} f(\tau_{3S}) \Big\}, \qquad (5.34) \\
& h = 0,1,2,
\end{aligned}
$$

mit

$$f(\tau_1) = \tau_1/(1+\omega^2\tau_1^2) \tag{5.35}$$

und

$$1/\tau_P = 6[R+\sqrt{(R^2-L^2)}), \tag{5.6a}$$

$$1/\tau_{PT} = 1/\tau_P + 1/\tau_T, \tag{5.36a}$$

$$1/\tau_{PS} = 1/\tau_P + 1/\tau_S, \tag{5.36b}$$

$$1/\tau_M = 6[R-\sqrt{(R^2-L^2)}), \tag{5.6b}$$

$$1/\tau_{MT} = 1/\tau_M + 1/\tau_T, \tag{5.36c}$$

$$1/\tau_{MS} = 1/\tau_M + 1/\tau_S, \tag{5.36d}$$

$$1/\tau_1 = 4R_x+ R_y+ R_z, \tag{5.6c}$$

$$1/\tau_{1T} = 1/\tau_1 + 1/\tau_T, \tag{5.36e}$$

$$1/\tau_{1S} = 1/\tau_1 + 1/\tau_S, \tag{5.36f}$$

$$1/\tau_2 = R_x+4R_y+ R_z, \tag{5.6d}$$

$$1/\tau_{2T} = 1/\tau_2 + 1/\tau_T, \tag{5.36g}$$

$$1/\tau_{2S} = 1/\tau_2 + 1/\tau_S, \tag{5.36h}$$

$$1/\tau_3 = R_x+ R_y +R_z, \tag{5.6e}$$

$$1/\tau_{3T} = 1/\tau_3 + 1/\tau_T, \tag{5.36i}$$

$$1/\tau_{3S} = 1/\tau_3 + 1/\tau_S. \tag{5.36j}$$

R, L^2 und $1/\tau_T$ sowie $1/\tau_S$ sind in den Gleichungen (5.7), (5.8) und (5.23) definiert. Nach Beseitigung der Singularität für $R^2=L^2$ oder $R_x=R_y=R_z$ durch Zusammenfassen und Umformen der Koeffizienten C_Q und C_N entsprechend Abschnitt 4.3 ergibt sich:

$$J_h(\omega) = K_h \Bigg\{ \frac{A_0 12R(\omega^2+36L^2)}{(1/\tau_P^2+\omega^2)(1/\tau_M^2+\omega^2)} + \frac{B_0 12(\omega^2-36L^2)}{(1/\tau_P^2+\omega^2)(1/\tau_M^2+\omega^2)}$$

$$+ \frac{A_T 2(1/\tau_T+6R)(\omega^2+1/\tau_{PT\ MT})}{(1/\tau_{PT}^2+\omega^2)(1/\tau_{MT}^2+\omega^2)} + \frac{B_T 12(\omega^2-1/\tau_{PT\ MT})}{(1/\tau_{PT}^2+\omega^2)(1/\tau_{MT}^2+\tau^2)}$$

$$+ \frac{A_S 2(1/\tau_S+6R)(\omega^2+1/\tau_{PT\ MT})}{(1/\tau_{PS}^2+\omega^2)(1/\tau_{MS}^2+\omega^2)} + \frac{B_S 12(\omega^2-1/\tau_{PS\ MS})}{(1/\tau_{PS}^2+\omega^2)(1/\tau_{MS}^2+\omega^2)}$$

$$+ C_{100} \frac{\tau_1}{1+\omega^2\tau_1^2} + C_{101T} \frac{\tau_{1T}}{1+\omega^2\tau_{1T}^2} + C_{101S} \frac{\tau_{1S}}{1+\omega^2\tau_{1S}^2}$$

$$+ C_{200} \frac{\tau_2}{1+\omega^2\tau_2^2} + C_{201T} \frac{\tau_{2T}}{1+\omega^2\tau_{2T}^2} + C_{201S} \frac{\tau_{2S}}{1+\omega^2\tau_{2S}^2}$$

$$+ C_{300} \frac{\tau_3}{1+\omega^2\tau_3^2} + C_{301T} \frac{\tau_{3T}}{1+\omega^2\tau_{3T}^2} + C_{301S} \frac{\tau_{3S}}{1+\omega^2\tau_{3S}^2} \Bigg\}, \quad (5.37)$$

$h = 0,1,2,$

mit

$$K_o = 4/5, \quad K_1 = 2/15, \quad K_2 = 8/15, \quad (5.5)$$

$$A_0 = A_{10} + A_{20} + A_{30} + A_{40}, \quad (5.38a)$$

$$A_T = A_{11T} + A_{21T} + A_{31T} + A_{41T}, \quad (5.38b)$$

$$A_S = A_{11S} + A_{21S} + A_{31S} + A_{41S}, \quad (5.38c)$$

$$B_0 = \delta_{10}(B_{10} + 2B_{20}) + \delta_{20}(C_{10} + 2C_{20}) + \delta_{30}(D_{10} + 2D_{20}),$$

$$B_T = \delta_{10}(B_{11T} + 2B_{21T}) + \delta_{20}(C_{11T} + 2C_{21T}) + \delta_{30}(D_{11T} + 2D_{21T}),$$

$$B_S = \delta_{10}(B_{11S} + 2B_{21S}) + \delta_{20}(C_{11S} + 2C_{21S}) + \delta_{30}(D_{11S} + 2D_{21S}), \quad (5.39a,b,c)$$

$$\delta_{10} = R_x - R, \quad (5.40a)$$

$$\delta_{20} = R_y - R, \quad (5.40b)$$

$$\delta_{30} = R_z - R \quad (5.40c)$$

und den Abkürzungen (5.27) bis (5.33) für die geometrischen Koeffizienten sowie (5.6), (5.36), (5.7), (5.8) und (5.23) für die Korrelationszeiten.

Zur Kontrolle können die Spektraldichten (5.37) - nach den entsprechenden Vereifachungen - durch algebraisches Umformen in speziellere Literaturgleichungen überführt werden:

1. Tsutsumi (164) hat mit dem hier benutzten Sprungmodell die Spektraldichten für eine isotrope Gesamtbewegung eines Moleküls mit einer rotierenden Methingruppe berechnet. Dabei war die interne Rotationsachse in z-Richtung des Moleküls orientiert und es wurde der zeitabhängige internukleare Vektor zwischen den Wasserstoffatomen zweier benachbarter Methingruppen betrachtet (von denen eine am Molekül fixiert war und die zweite um die CC-Bindung beider Methingruppen rotieren sollte). Mit den entsprechenden Vereinfachungen[1] ergeben sich aus Gl. (5.37) die Spektraldichten von Tsutsumi.

2. Bovée und Smidt (BS) (27) haben die Spektraldichten für die Wechselwirkung eines Benzolwasserstoffatoms mit den Wasserstoffatomen einer orthoständigen rotierenden Methylgruppe berechnet. Für die molekulare Gesamtbewegung wurde ein axialsymmetrischer Ellipsoid zugrunde gelegt; für die interne Rotation wurde ein Sprungmodell mit äquivalenten Positionen benutzt. Ferner sollte die interne Rotationsachse einen Winkel α(BS) mit der Hauptachse des Ellipsoids einschließen. Mit

---

[1] Wegen der isotropen Gesamtbewegung gilt: $R_x=R_y=R_z$. Aus einem Vergleich der in dieser Arbeit definierten Geometrie (Abb. 5-1 bis 5-4) mit Abb. 2 bei Tsutsumi (164) folgt: $\alpha=\beta=\gamma=0^\circ$, $u=v=p$ und $w=q$. Ferner gilt die von Tsutsumi vorgenommene Vereinfachung $W_2=W_0$.

den entsprechenden Vereinfachungen[1] ergeben sich aus Gl. (5.37) die Spektraldichten von Bovée und Smidt.

3. Woessner {184} hat die Spektraldichten für die Wechselwirkung zweier Wasserstoffatome berechnet, die in zwei parallelen Ebenen um die Hauptachse eines axialsymmetrischen Ellipsoids rotieren. Für die interne Rotation wurde wieder ein Sprungmodell mit äquivalenten Positionen benutzt. Mit den entsprechenden Vereinfachungen[2] ergeben sich ebenfalls die Spektraldichten dieses spezielleren Literaturfalls.

Gl. (5.37) in Gl. (3.37) eingesetzt ergibt die - hier nicht aufgeführte - intramolekulare dipolare Spin-Gitter-Relaxationszeit für das Zwei-$\frac{1}{2}$-Spinsystem I-{S}.

Mit der "extreme narrowing"-Bedingung (Abschnitt 3.2)

$$\omega^2\tau_i^2 \ll 1, \quad \omega^2\tau_i\tau_j \ll 1, \quad \omega^2 \ll 36L^2 \tag{5.41}$$

folgen aus Gl. (5.37) die frequenzunabhängigen Spektraldichten

---

[1] Aus einem Vergleich der in dieser Arbeit definierten Geometrie (Abb. 5-1 bis 5-4) mit Abb. A1 bei Bovée und Smidt {27} sowie der unterschiedlichen Bewegungsanisotropie folgt: $R_y=R_\chi$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=0^\circ$, $\gamma=\alpha$(BS), $v=a$, $u=(b\sqrt{3})/2$, $w=c-(1/2)b$, $\chi=0^\circ$, $\Omega=120^\circ$, $r_1=r_o$(BS), $r_2=r_3=r_1$(BS). Wegen der unterschiedlichen Sprungmodelle gilt ferner $\ell_1=\ell_2=1/3$ und $1/\tau_T=1/\tau_S=1/\tau_i$.

[2] Aus einem Vergleich von Abb. 5-1 bis 5-4 mit Abb. 1 bei Woessner {184} sowie der unterschiedlichen Bewegungsanisotropie folgt: Bei Woessner sind ϕ_2 und $1/\tau_2$ Null zu setzen, in Gl. (5.37) ist $R_x=R_y$, $\alpha=\beta=\gamma=0^\circ$, $u=a$, $v=c$, $w=b$, $\chi=60^\circ$, $r_1=r_3=r_s$ und $r_2=r_\ell$ zu setzen. Wegen des unterschiedlichen Sprungmodells gilt ferner $\ell_1=\ell_2=1/3$ und $1/\tau_T=1/\tau_S=1/\tau_i$.

$$
\begin{aligned}
J_h(\omega) = K_h\Big[& 432L^2(RA_0-B_0)\tau_p^2\tau_M^2 \\
& + 2A_T(1/\tau_T+6R)-12B_T)\tau_{PT}\tau_{MT} \\
& + 2A_S(1/\tau_S+6R)-12B_S)\tau_{PS}\tau_{MS} \\
& + C_{100}\tau_1 + C_{101T}\tau_{1T} + C_{101S}\tau_{1S} \\
& + C_{200}\tau_2 + C_{201T}\tau_{2T} + C_{201S}\tau_{2S} \\
& + C_{300}\tau_3 + C_{301T}\tau_{3T} + C_{301S}\tau_{3S} \Big]. \qquad (5.42)
\end{aligned}
$$

Zum gleichen Resultat gelangt man, wenn erst die "extreme narrowing"-Bedingung $\omega^2\tau^2 \ll 1$ in Gl. (5.34) eingeführt und dann die Singularität beseitigt wird.

Aus den Gleichungen (5.42) und (3.37) ergibt sich die intramolekulare dipolare Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1^{dd} für das Zwei-$\frac{1}{2}$-Spinsystem ^{13}C-{^1H} unter der "extreme narrowing"-Bedingung (in SI-Einheiten mit der Permeabilität μ_o):

$$
\frac{1}{T_1^{dd}} = \left(\frac{\mu_o}{4\pi}\right)^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 f(\tau_v) \text{ rad}^2 \text{ s}^{-2}. \qquad (5.43)
$$

Mit den Zahlenwerten für die hier untersuchten ^{13}C-{^1H}-Systeme folgt - analog Abschnitt 4.3 -

$$
\frac{1}{T_1^{dd}} = 3.60\cdot10^{10} f(\tau_v) \text{ rad}^2 \text{ s}^{-2}, \qquad (5.44)
$$

wenn der internukleare CH-Abstand in Å und

$$
\frac{1}{T_1^{dd}} = 3.60\cdot10^{22} f(\tau_v) \text{ rad}^2 \text{ s}^{-2}, \qquad (5.44a)
$$

wenn der internuleare CH-Abstand in pm gemessen wird. Dabei bedeutet

$$f(\tau_v) = \frac{1}{2}\Big\{ C_{PMV}\tau_P^2\tau_M^2 + C_{PMT}\tau_{PT}\tau_{MT} + C_{PMS}\tau_{PS}\tau_{MS} + C_{100}\tau_1 + C_{101T}\tau_{1T} + C_{101S}\tau_{1S} + C_{200}\tau_2 + C_{201T}\tau_{2T} + C_{201S}\tau_{2S} + C_{300}\tau_3 + C_{301T}\tau_{3T} + C_{301S}\tau_{3S} \Big\} \; (\mathrm{rad}^2\,\mathrm{s}^{-1})^{-1} \qquad (5.45)$$

mit

$$C_{PMV} = 432L^2(RA_0 - B_0), \qquad (5.46a)$$

$$C_{PMT} = 2A_T(1/\tau_T + 6R) - 12B_T, \qquad (5.46b)$$

$$C_{PMS} = 2A_S(1/\tau_S + 6R) - 12B_S. \qquad (5.46c)$$

Befinden sich mehrere Methylgruppen in einem Molekül, so kann die Länge des internuklearen Vektors zwischen dem i-ten C-Atom und den H-Atomen mehrerer (j) Methylgruppen zeitabhängig sein. Für jede Methylgruppe sind drei (m = 1 bis 3) Wasserstoffatome zu berücksichtigen. Somit gilt allgemein anstelle von Gl. (5.44) - analog zu Abschnitt 4.3 mit der gleichen Voraussetzung von vernachlässigbaren Kreuzkorrelationen -

$$\frac{1}{T_1^{dd}} = 3.60\cdot10^{10} \sum_{j=1}^{n_{CH_3}} \sum_{m=1}^{3} f(\tau_v)_{ijm} \; \mathrm{rad}^2\,\mathrm{s}^{-2} \qquad (5.47)$$

mit

$$f(\tau_v)_{ijm} = \frac{1}{2}\Big\{ (C_{PMV})_{ijm}\tau_P^2\tau_M^2 + (C_{PMT})_{ijm}\tau_{PT}\tau_{MT} + (C_{PMS})_{ijm}\tau_{PS}\tau_{MS} + (C_{100})_{ijm}\tau_1 + (C_{101T})_{ijm}\tau_{1T} + (C_{101S})_{ijm}\tau_{1S} + (C_{200})_{ijm}\tau_2 + (C_{201T})_{ijm}\tau_{2T} + (C_{201S})_{ijm}\tau_{2S} + (C_{300})_{ijm}\tau_3 + (C_{301T})_{ijm}\tau_{3T} + (C_{301S})_{ijm}\tau_{3S} \Big\} \times (\mathrm{rad}^2\,\mathrm{s}^{-1})^{-1} \qquad (5.45a)$$

und n_{CH_3} als der Gesamtzahl der zu berücksichtigen Methylgruppen. Bei den Korrelationszeiten sind die von der internen Rotation abhängigen Korrelationszeiten (5.23) $1/\tau_T$ und $1/\tau_S$ für die n_{CH_3} Methylgruppen zu unterscheiden.

Mit den Spektraldichtefunktionen (5.37) kann auch die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 eines Zwei-$\frac{1}{2}$-Spinsystems gleicher Spins und die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 für gleiche und ungleiche Spins berechnet werden, wenn Gl. (5.37) in die entsprechenden Ausdrücke {1} für T_1 und T_2 eingesetzt wird.

5.2.3 Overhausereffekt

Der Overhausereffekt ergibt sich aus den Gleichungen (5.37) und (3.39). Für die "extreme narrowing"-Bedingung folgt mit Gl. (5.42) und Gl. (3.39) der bekannte Ausdruck (4.25). Analog zu Abschnitt 4.4 ergeben sich die Gleichungen (4.26), (4.27), (4.28) und (2.8).

5.3 Spin-Paar mit zeitunabhängigem internuklearen Abstand bei den internen Rotationen

5.3.1 Autokorrelationsfunktionen

Die Länge des internuklearen Vektors wird zeitunabhängig, wenn das relaxierende Kohlenstoffatom auf der internen Rotationsachse liegt. Die Geometrie für diesen Fall (Abb. 5-6) folgt als Spezialfall mit

$$u = 0, \quad v = r \sin\Delta, \quad w = r \cos\Delta \tag{5.48}$$

aus Abbildung 5-4: Der internukleare Vektor schließt mit der internen Rotationsachse RA den Winkel Δ ein und hat zu allen Zeiten t und $t+\tau$ die Länge r. Dadurch vereinfacht sich Gl. (5.33) zu

$$r_{11} = r_{22} = r_{33} = r_{12} = r_{13} = r_{23} = 1/r^{10}. \tag{5.49}$$

Die Autokorrelationsfunktionen für ein Spin-Paar mit zeitunabhängigem internuklearen Abstand bei der internen Rotation ergeben sich somit aus den Autokorrelationsfunktionen (5.25) mit den Vereinfachungen (5.48) und (5.49).

Die Autokorrelationsfunktionen lassen sich aber auch ausgehend von Gl. (5.2) formulieren: In Gl. (5.2) tritt dann statt der zeitabhängigen Produkte $r'^{-3}r''^{-3}$ bei den geometrischen Koeffizienten (5.3) und (5.4) der zeitunabhängige Faktor r^{-6} entsprechend den Autokorrelationsfunktionen (4.9) auf. Damit ergibt sich:

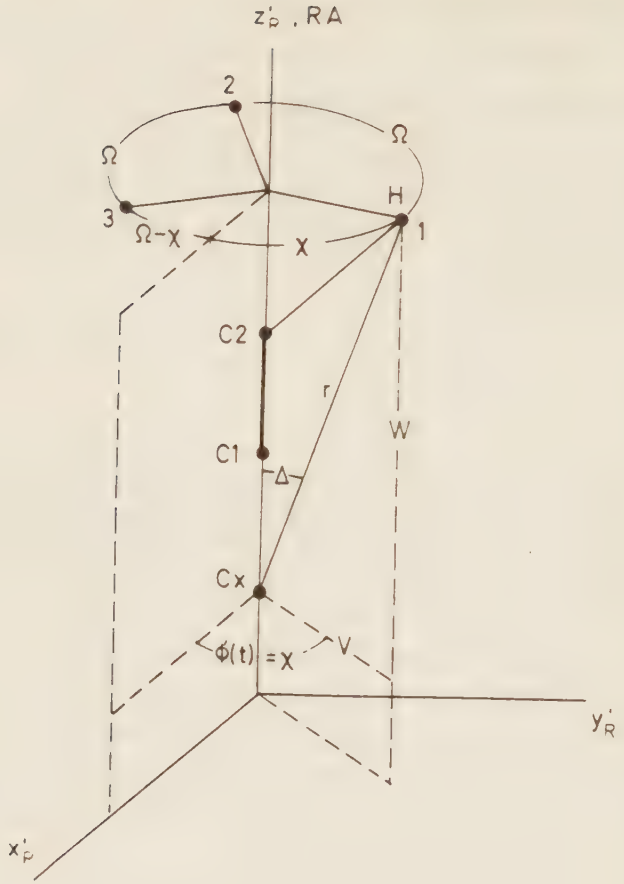


Abb. 5-6. Definition der Richtungskosinusse $l^{'}_{R}$, $m^{'}_{R}$, $n^{'}_{R}$ des internuklearen Vektors r zwischen dem relaxierenden Kohlenstoffatom C_x und den Protonen H1, H2, H3 der um die C1–C2-Bindung rotierenden Methylgruppe im Koordinatensysten $S^{'}_{R}(x^{'}_{R}, y^{'}_{R}, z^{'}_{R})$.

$$G_h(\tau) = \langle F_h(t) F_h^*(t+\tau) \rangle$$

$$= \frac{1}{2} K_h r^{-6} \Big\langle C_Q \exp(-|\tau|/\tau_P) + C_N \exp(-|\tau|/\tau_M) + C_{10} \exp(-|\tau|/\tau_1) + C_{20} \exp(-|\tau|/\tau_2) + C_{30} \exp(-|\tau|/\tau_3) \Big\rangle, \qquad (5.2a)$$

$$h = 0,1,2.$$

Es gelten die Abkürzungen (5.3) und (5.4), jeweils ohne den Faktor $r'^{-3} r''^{-3}$. Die Abkürzungen (5.5) bis (5.9) bleiben unverändert.

Für die Richtungskosinusse des internuklearen Vektors der Länge r folgt aus Abbildung 5-6 oder aus Gl. (5.15) mit Gl. (5.48)

$$l'_R = \sin\Delta \cos\phi'(t),$$
$$m'_R = \sin\Delta \sin\phi'(t), \qquad (5.50)$$
$$n'_R = \cos\Delta .$$

Mit Gl. (5.10) ergibt sich

$$l' = A + B \cos\phi'(t) + C \sin\phi'(t),$$
$$m' = D + E \cos\phi'(t) + F \sin\phi'(t), \qquad (5.51)$$
$$n' = G + H \cos\phi'(t) + I \sin\phi'(t).$$

Für die Abkürzungen A bis I gelten dabei die Gleichungen (5.17) mit

$$u = 0, \quad v = \sin\Delta, \quad w = \cos\Delta. \tag{5.48a}$$

Für das hier zugrunde gelegte Sprungmodell ergeben sich dann - nach der zeitlichen Mittelung entsprechend Gl. (5.24) - für den Fall dieses Abschnitts die Autokorrelationsfunktionen (5.52):

$$\begin{aligned} G_h(\tau) &= \langle F_h(t)F_h(t+\tau)\rangle \\ &= \tfrac{1}{2} K_h r^{-6}\Big\{\big[C_{Q0} + C_{Q1T}\exp(-|\tau|/\tau_T) + C_{Q1S}\exp(-|\tau|/\tau_S)\big]\exp(-|\tau|/\tau_P) \\ &\quad + \big[C_{N0} + C_{N1T}\exp(-|\tau|/\tau_T) + C_{N1S}\exp(-|\tau|/\tau_S)\big]\exp(-|\tau|/\tau_M) \\ &\quad + \big[C_{100} + C_{101T}\exp(-|\tau|/\tau_T) + C_{101S}\exp(-|\tau|/\tau_S)\big]\exp(-|\tau|/\tau_1) \\ &\quad + \big[C_{200} + C_{201T}\exp(-|\tau|/\tau_T) + C_{201S}\exp(-|\tau|/\tau_S)\big]\exp(-|\tau|/\tau_2) \\ &\quad + \big[C_{300} + C_{301T}\exp(-|\tau|/\tau_T) + C_{301S}\exp(-|\tau|/\tau_S)\big]\exp(-|\tau|/\tau_3)\Big\} \\ &\quad h = 0,1,2. \end{aligned} \tag{5.}$$

Dabei gelten für die Definitionen der C-Koeffizienten die Gleichungen (5.26) bis (5.32) im Anhang A mit Gl. (5.48a) für u, v und w, jeweils ohne die Faktoren r_{11}, r_{22}, r_{33}, r_{12}, r_{13} und r_{23}. Für die übrigen Abkürzungen gelten diejenigen zu Gl. (5.25).

5.3.2 Spin-Gitter-Relaxationszeit

Die für die Spin-Gitter-Relaxationszeiten zunächst wieder erforderlichen Spektraldichten ergeben sich entsprechend Abschnitt 5.2.2. Die resultierende Gleichung (5.53) ist hier nicht gesondert aufgeführt. Sie entspricht der Gl. (5.37) mit

den Vereinfachungen (5.48) und (5.49). Wird der konstante Faktor r^{-6} entsprechend Gl. (5.52) ausgeklammert gelten neben den Abkürzungen zu Gl. (5.37) diejenigen zu Gl. (5.52).

Zur Kontrolle können die Spekraldichten (5.53) - nach den entsprechenden Vereinfachungen - durch algebraisches Umformen wieder in speziellere Literaturgleichungen überführt werden (dies ist zugleich eine weitere Kontrolle für Gl. (5.37), da Gl. (5.53) einen Spezialfall von Gl. (5.37) darstellt):

1. Tsutsumi {164} hat die Spektraldichten für eine isotrope Gesamtbewegung eines Moleküls mit dem hier benutzten Sprungmodell berechnet. Die interne Rotationsachse war in z-Richtung orientiert. Mit $R_x=R_y=R_z$, $\alpha=\beta=\gamma=0^\circ$ (sowie $\chi=0^\circ$ und $\Omega=120^\circ$) in Gl. (5.53) sollten sich dann die Spektraldichten von Tsutsumi ergeben. Das ist der Fall.

2. Woessner {182} hat für die gleiche Situation ein Sprungmodell mit äquivalenten Positionen benutzt. Mit zusätzlich $W_1=W_2=W_0$, $\ell_1=\ell_2=1/3$ sowie $1/\tau_T=1/\tau_S=1/\tau_c$ ergeben sich auch die Spektraldichten von Woessner.

3. In einer weiteren Arbeit hat Woessner {186} die Spektraldichten für einen axialsymmetrischen Ellipsoid berechnet dessen Hauptachse (x-Achse) mit der internen Rotationsachse einen Winkel α_W einschließt. Im übrigen benutzte er wieder ein Sprungmodell mit äquivalenten Positionen. Die Spektraldichten von Woessner {186} sollten sich mit den obigen Vereinfachungen bezüglich χ, Ω, ℓ, $1/\tau_T$ und $1/\tau_S$ aus Gl. (5.53) ergeben. Dazu ist ferner $R_y=R_x$, $\alpha=\beta=0^\circ$ und $\gamma=90-\alpha_W$ zu setzen. Dies ergibt sich aus einem Vergleich der Definitionen der Eulerschen Winkel in Abschnitt 5.2.1 mit der Definition des

Winkels α_W sowie der Definition der Hauptachse des Ellipsoids bei Woessner {186,95}. Nach den Vereinfachungen resultieren aus Gl. (5.53) die gleichen geometrischen Koeffizienten für die Spektraldichten wie bei Woessner. Abweichend von Gl. (12) bei Woessner {186} ergibt sich aber für die Spektraldichten:

$$\begin{aligned} J_h(\omega) = K_h\Big[& B_{A1}f(\tau_A) + (B_{A2}+B_{A3}+B_{A4})f(\tau_{A2}) \\ & +B_{B1}f(\tau_B) + (B_{B2}+B_{B3}+B_{B4})f(\tau_{B2}) \\ & +B_{C1}f(\tau_C) + (B_{C2}+B_{C3}+B_{C4})f(\tau_{C2})\Big] \end{aligned} \tag{5.54}$$

mit den zusätzlichen Termen

$$B_{A4} = \frac{9}{8}\, C\tau_{A2}/(1+\omega^2\tau_{A2}^2), \tag{5.55a}$$

$$B_{B4} = -\frac{3}{2}\, C\tau_{B2}/(1+\omega^2\tau_{B2}^2), \tag{5.55b}$$

$$B_{C4} = \frac{3}{8}\, C\tau_{C2}/(1+\omega^2\tau_{C2}^2). \tag{5.55c}$$

Dabei bedeuten

$$C = \sin^2\Delta \sin 2\Delta \sin^2\alpha_W \sin 2\alpha_W, \tag{5.56a}$$

$$1/\tau_{A2} = 6R_y+R, \tag{5.56b}$$

$$1/\tau_{B2} = R_x+5R_y+R, \tag{5.56c}$$

$$1/\tau_{C2} = 4R_x+2R_y+R; \tag{5.56d}$$

$f(\tau_i)$ und R sind entsprechend Woessner {186} definiert. Rechnerische Fehler konnten weder bei Woessner noch bei Ableitung der Gleichung (5.53) festgestellt werde. Versmold {166}

konnte ebenfalls zeigen, daß Woessners Gleichung inkorrekt ist, hat aber die korrekte Gleichung nicht explizit angegeben.

Die Ursache der Abweichung zu Woessner ist ein unterschiedliches Mittelungsverfahren: Woessner hatte seine Spektraldichten über Autokorrelationsfunktionen mit Kugelkoordinaten erhalten und zunächst zur Zeit t kontinuierlich über den Azimutwinkel $\phi'(t)$ (s. Abschnitt 5.2.1) gemittelt. Anschließend erfolgte die Mittelung zur Zeit $t+\tau$ über die drei diskreten äquivalenten Positionen des internuklearen Vektors. Bei der hier durchgeführten Mittelung nach dem Verfahren von Tsutsumi [164] wurde gleichzeitig über die diskreten Positionen des internuklearen Vektors zur Zeit t und zur Zeit $t+\tau$ gemittelt (s. Abschnitt 5.2.1, Gl. (5.24)). Werden die Spektraldichten - über Autokorrelationsfunktionen mit den hier benutzten kartesischen Koordinaten - nicht nach der Mittelungsmethode von Tsutsumi sondern nach der von Woessner berechnet, treten die zusätzlichen Terme (5.55) nicht auf. Von beiden Verfahren ist das Verfahren von Tsutsumi mit einer gleichzeitigen Mittelung über die drei diskreten Positionen zur Zeit t und zur Zeit $t+\tau$ innerhalb des Sprungmodells konsistenter, da für den Azimutwinkel $\phi'(t)$ zur Zeit t nicht alle Positionen von 0 bis 2π für den internuklearen Vektor zulässig sind. Woessner mittelt in seinen Arbeiten sowohl nacheinander [183,185,186] als auch gleichzeitig [182,184].

Das unterschiedliche Mittelungsverfahren führt für die häufigeren in der Lieratur beschriebenen Fälle ($\alpha_W=0$ oder isotrope molekulare Bewegung) zum gleichen Ergebnis: Für $\alpha_W=0$, wenn

die interne Rotationsachse mit der Hauptachse des Ellipsoids zusammfällt, verschwinden die zusätzlichen Terme (5.55); Gl. (5.54) vereinfacht sich zu den von Woessner an anderer Stelle {183} angegebenen Spektraldichten für einen Ellipsoid mit der Hauptachse in x'-Richtung. Für eine isotrope molekulare Gesamtbewegung verschwinden die zusätzlichen Terme (5.55) ebenfalls.

Die intramolekulare dipolare Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1^{dd} für das Zwei-$\frac{1}{2}$-Spinsystem I-{S} ergibt sich mit Gl. (5.53) analog zu Abschnitt 5.2.2. Mit der "extreme narrowing"-Bedingung resultiert für das Spinsystem ^{13}C-{^1H} für den Fall, daß sich mehrere Methylgruppen im Molekül befinden -analog zu Gl. (5.47) mit der gleichen Voraussetzung von vernachlässigbaren Kreuzkorrelationen -

$$\frac{1}{T_1^{dd}} = 3.60 \cdot 10^{10} \{r\}^{-6} \sum_{j=1}^{n_{CH_3}} \sum_{m=1}^{3} f(\tau_k)_{ijm} \text{ rad}^2 \text{ s}^{-2}. \qquad (5.57)$$

Dabei ist {r} der Zahlenwert des internuklearen CH-Abstandes in Å, während $f(\tau_k)_{ijm}$ entsprechend Gl. (5.45a) - mit den Abkürzungen zu Gl. (5.52) für die C-Koeffizienten - definiert ist.

Mit den Spektraldichtefunktionen (5.53) kann auch die Spin-Gitter-Realxationszeit T_1 eines Zwei-$\frac{1}{2}$-Spinsystems gleicher Spins und die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 für ungleiche und gleiche Spins berechnet werden, wenn Gl. (5.53) in die entsprechenden Ausdrücke {1} für T_1 und T_2 eingesetzt wird.

5.3.3 Overhausereffekt

Der Overhausereffekt ergibt sich - entsprechend Abschnitt 5.2.3 aus den Gleichungen (5.53) und (3.39). Für die "extreme narrowing"-Bedingung folgt wieder Gl. (4.25) und analog zu Abschnitt 4.4 ergeben sich die Gleichungen (4.26), (4.27), (4.28) und (2.8).

6 Methode zur Berechnung der Rotationsdiffusionskonstanten und Sprungraten aus experimentellen dipolaren ^{13}C-Spin-Gitter-Relaxationszeiten

6.1 Formelzusammenstellung

Die intramolekulare dipolare ^{13}C-Spin-Gitter-Relaxationsrate des i-ten C-Atoms eines Moleküls ergibt sich aus der Wechselwirkung mit den j H-Atomen, die nicht zu einer Methylgruppe gehören, nach Gl. (4.24):

$$\frac{1}{T_i^c} = \gamma_C^2 \gamma_H^2 \hbar^2 \sum_{j=1}^{n_H} r_{ij}^{-6} f(\tau_c)_{ij}. \qquad (4.24a)$$

Dabei ist n_H die Gesamtzahl der nichtmethylischen H-Atome im Molekül. Die Protonen der n_{Me} Methylgruppen liefern nach Gl. (5.47) den Beitrag

$$\frac{1}{T_i^v} = \gamma_C^2 \gamma_H^2 \hbar^2 \sum_{j=1}^{n_{Me}^v} \sum_{m=1}^{3} f(\tau_v)ijm, \qquad (5.47a)$$

wenn der internukleare Abstand des i-ten C-Atoms zu den jeweils drei H-Atomen der n_{Me}^v Methylgruppen als Folge der internen Rotation zeitabhängig ist. Liegt das i-te C-Atom auf einer internen Rotationsachse, so ist der internukleare Abstand zwischen diesem i-ten C-Atom und den jeweis drei H-Atomen der zugehörigen n_{Me}^k Methylgruppen bei der internen Rotation konstant und die Methylprotonen liefern nach Gl. (5.57) den Beitrag

$$\frac{1}{T_i^k} = \gamma_C^2 \gamma_H^2 \hbar^2 \sum_{j=1}^{n_{Me}^k} \sum_{m=1}^{3} r_{ijm}^{-6} f(\tau_k)_{ijm}. \qquad (5.57a)$$

Somit resultiert als theoretische dipolare Spin-Gitter-Relaxationsrate für das i-te C-Atom eines Moleküls

$$\frac{1}{T_i^{theo}} = \frac{1}{T_i^c} + \frac{1}{T_i^v} + \frac{1}{T_i^k} \,. \tag{6.1}$$

Vorausgesetzt ist dabei:

1. Jede interne Rotation erfolgt unabhängig voneinander und unabhängig von der Gesamtbewegung des Moleküls (s. Abschnitt 5.1).
2. Zwischen den Wechselwirkungen verschiedener Spin-Paare treten keine Kreuzkorrelationen auf (s. Abschnitt 4.3).
3. Die phänomenologische Beschreibung der Komponente des Magnetisierungsvektors mit der Blochschen Differentialgleichung (2.5) ist weiterhin gültig.
4. Die rotatorische Brownsche Molekülbewegung kann durch das Rotationsdiffusionsmodell beschrieben werden.
5. Die interne Rotation kann durch ein Sprungmodell beschrieben werden.

Die Funktionen $f(\tau_c)_{ij}$, $f(\tau_v)_{ijm}$ und $f(\tau_k)_{ijm}$ sind in den Gleichungen (4.22a) und (5.45a) sowie im Abschnitt 5.3.2 definiert. Allgemein gilt danach:

$$f(\tau) = f(R_i, W_{nj}, C_k). \tag{6.2}$$

Dabei sind R_i die Diagonalkomponenten des Rotations-Diffusions-Tensors (Abschnitt 4.2), W_{nj} die Sprungraten der Protonen in der intern rotierenden n-ten Methylgruppe und die C_k-Koeffizienten geometrische Faktoren, die teilweise wiederum von R_i abhängen.

Mit Hilfe von Gl. (6.1) lassen sich die Rotationsdiffusionskonstanten eines Moleküls und die Sprungraten seiner Methylprotonen berechnen, wenn experimentelle dipolare Relaxationszeiten vorliegen und die Geometrie des Moleküls bekannt ist.

Die Geometrie des Moleküls spielt bei der Berechnung der Rotationsdiffusionskonstanten und der Sprungraten eine wesentliche Rolle. Ursache ist einmal die Abhängigkeit der Relaxationsrate von der sechsten und zehnten Potenz des internuklearen Abstandes und zum anderen die nichtlineare Beziehung zwischen Relaxationsrate und Rotationsdiffusionskonstanten sowie Sprungraten. So haben Dill und Allerhand (59) gezeigt, daß für eine isotrope Gesamtbewegung ohne interne Rotation ein geringer Fehler von 2 % im CH-Abstand die Korrelationszeit $\tau_c = 1/6R$ um den Faktor zwei ändern kann.

Blunt und Stothers (25) haben den Einfluß des Tetraederwinkels auf die Rotationsbarrieren von Methylgruppen untersucht. Nach ihren Ergebnissen führt (im Falle einer isotropen Gesamtbewegung) eine Vergrößerung des Winkels in der Methylgruppe von 109° auf 113.5° zu einer Vergrößerung der Rotationsbarrieren von 0 kJ/mol auf >10 kJ/mol.

6.2 Definition der Zielfunktion

Die drei Rotationsdiffusionskonstanten und die $3n_{Me}$ Sprungraten eines Moleküls mit n_{Me} Methylgruppen können nur berechnet werden, wenn zumindest $(3+3n_{Me})$ Relaxationszeiten von unterschiedlichen C-Atomen im Molekül bestimmt werden können.

Für jede Relaxationszeit läßt sich eine Gleichung der Art (6.1) formulieren. Das entstehende Gleichungssystem ist nicht linear und die Variablen R_i und W_{nj} können nicht separiert werden, so daß das Gleichungssystem nicht explizit nach den unbekannten Variablen aufgelöst werden kann. Es muß daher eine Optimierungsmethode benutzt werden, bei der durch Variation der Rotationsdiffusionskonstanten und der Sprungraten die bestmögliche Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den nach Gl. (6.1) berechenbaren dipolaren Relaxationszeiten erreicht wird. Erforderlich ist dann eine Zielfunktion, die quantitativ von den zu optimierenden Variablen (Parametern) abhängt und die durch den Optimierungsprozeß minimiert werden soll.

Als Zielfunktion ließe sich die Summe der Abweichungsquadrate zwischen theoretischen und experimentellen Relaxationsraten benützen {14}:

$$F = \sum_{i=1}^{n_c} \left(\frac{1}{T_i^{theo}} - \frac{1}{T_i^{exp}} \right)^2 . \qquad (6.3)$$

Dabei ist n_c die Anzahl der experimentellen Relaxationszeiten. Eine Optimierungsmethode, die diese Abweichungsquadrate minimiert, hätte aber den Nachteil, daß unterschiedlich lange Relaxationszeiten in einem Molekül unterschiedlich gewichtet wären. Die Summe der Abweichungsquadrate (6.3) wäre durch kurze Relaxationszeiten bestimmt, während den längeren Relaxationszeiten eine geringere Bedeutung zukäme. Besser ist es daher, die Zielfunktion als Summe der relativen Abweichungsquadrate zu formulieren {68,80}:

$$F = \sum_{i=1}^{n_c} \left\{ \left(\frac{1}{\tau_i^{theo}} - \frac{1}{\tau_i^{exp}} \right) \Big/ \frac{1}{\tau_i^{exp}} \right\}^2 . \qquad (6.4)$$

Die Definition der Zielfunktion als Summe der Abweichungsquadrate oder als Summe der relativen Abweichungsquadrate ermöglicht auch die Lösung eines überbestimmten Gleichungssystems, wenn mehr als (3+3n) unterschiedliche Relaxationszeiten in einem Molekül mit n Methylgruppen experimentell bestimmt werden können.

6.3 Optimierungsmethoden

Die einzelnen Methoden zur Minimumsuche in mehrdimensionalen Variablenraum (Parameteroptimierung) unterscheiden sich durch die Auswahl einer erfolgversprechenden Suchrichtung und durch die Schrittweite, mit der in dieser Richtung gesucht wird. Bei allen Methoden muß ein Startpunkt festgelegt werden, die Minimumsuche nach einem Schema (Iterationszyklus) erfolgen und ein Abbruchkriterium formuliert werden. Für ein mehrdimensionales Problem mit nichtlinearer Zielfunktion und relativ wenig Parametern, also für den hier vorliegenden Fall, sind drei unterschiedliche Optimierungsmethoden geeignet {84}: Suchmethoden, Gradientenmethoden und Newton-Methoden. Bei den Suchmethoden muß nur die Zielfunktion, bei den Gradientenmethoden zusätzlich deren erste Ableitung (Gradient) und bei den Newton-Methoden auch die zweite Ableitung (Hesse-Matrix) bekannt sein. Wegen des komplexen Aufbaus der Zielfunktion (6.4)

sind Gradientenmethoden und Newton-Methoden nicht geeignet. Gradient und Hesse-Matrix wären wesentlich kompliziertere Ausdrücke als die eigentliche Zielfunktion.

Von den verbleibenden Suchmethoden erwies sich das Simplex-Verfahren als geeignet. Dabei werden (n+1) Punkte im Variablenraum so festgelegt, daß sie die Ecken eines regulären Simplex (Startsimplex) bilden. Für jede dieser Ecken wird der Wert der Zielfunktion bestimmt und anschließend ein neuer Simplex gebildet, indem die Ecke mit dem größten Funktionswert am Schwerpunkt der verbleibenden n Ecken gespiegelt wird. Benutzt wurde die Modefikation von Nelder und Mead {128}, bei der durch Reflexions-, Kontraktions- und Expansionsvorschriften ein unregelmäßiger Simplex erzeugt wird, der eine flexible Anpassung an die Zielfunktion ermöglicht.

Alternativ läßt sich eine quasi-Newton-Methode {62} benutzen, die auf einem Verfahren von Gill und Murray {71} beruht. Angenommen wird bei dieser Methode, daß Gradient und Hesse-Matrix existieren. Es werden aber Funktionswertdifferenzen benutzt, so daß analytische Ausdrücke für Gradient und Hesse-Matrix nicht erforderlich sind.

6.4 Programmablauf

Die Programme zur Berechnung der Rotationsdiffusionskonstanten und Sprungraten bestanden aus mehreren Teilen.

1. Berechnung und Optimierung der Molekülgeometrie aus eingegebenen Bindungsabständen und Bindungswinkeln nach der

MNDO-Methode {47} und dem Davidon-Fletcher-Powell-Algorithmus {44,63}. Benutzt wurde ein Programm von Thiel {163}. Die Geometrieoptimierung ist wegen der zu erwartenden empfindlichen Abhängigkeit der zu optimierenden Parametern von den internuklearen CH-Abständen und den Winkeln in den Methylgruppen (s. Abschnitt 6.1) erforderlich.

Das Programm ermöglichte die Eingabe von Symmetriebedinungen. Daher konnten Abstände und Winkel für NMR-spektroskopisch chemisch äquivalente Atome gleichgehalten werden. Die optimierten Molekülgeometrien entsprachen daher der Molekülsymmetrie.

Alle Berechnungen wurden mit doppelt genauer Wortlänge durchgeführt.

2. Transformation der Atomkoordinaten in Schwerpunktkoordinaten nach einer Methode von Hirschfelder {83}. Benutzt wurde ein Programm von Gerhards {68}, das etwas modifiziert wurde.

   Angenommen wurde hierbei, daß das Rotationsachsensystem mit dem Trägheitsachsensystem zusammenfällt. Diese Annahme ist vernünftig, wenn die Moleküle keine stark polaren Gruppen enthalten, die zu Molekülassoziationen führen können {28}.

   Alle Berechnungen wurden mit doppelt genauer Wortlänge durchgeführt.

3. Berechnung der Eulerschen Winkel α, β, γ (Abschnitt 5.2.1) mit doppelt genauer Wortlänge für jede Methylgruppe.

   Die nachfolgenden Eingaben und Berechnungen erfolgten mit einfach genauer Wortlänge.

4. Eingabe der experimentellen dipolaren Relaxationszeiten sowie der Eulerschen Winkel α, β, γ für jede Methylgruppe.

5. Übergabe der Atomkoordinaten aus Programmteil 2, Umrechnung auf einfache Genauigkeit und Berechnung der geometrischen Größen l, m, n, r, Δ, u, v, w, r_1, r_2 und r_3 für alle internuklearen CH-Vektoren.

6. Durchführung der Optimierung

   a) nach dem Simplex-Verfahren mit dem Programm E04CCF der NAGLIB {127} oder

   b) nach dem quasi-Newton-Verfahren mit dem Programm ZXMIN der IMSL {90}.

   Ausgegeben wurden in beiden Fällen die berechneten optimalen Rotationsdiffusionskonstanten, Sprungraten, die zugehörigen Funktionswerte (6.4) sowie mit den optimalen Parametern berechnete theoretische Relaxationsraten, einschließlich der anteiligen Beiträge der einzelnen CH-Wechselwirkungen. Beide Verfahren lieferten die gleichen Ergebnisse. Da das quasi-Newton-Verfahren schneller konvergiert, wurde der größte Teil der Optimierungen nach diesem Verfahren durchgeführt.

Mit $W_0=W_1=W_2$, d. h. wenn ein Sprungmodell mit Sprüngen zwischen drei äquivalenten Positionen zugrunde gelegt wird, vermindert sich die Anzahl der notwendigen experimentellen Relaxationszeiten für ein Molekül mit n Methylgruppen von (3+3n) auf (3+n). Wird zusätzlich für die Gesamtbewegung des Moleküls ein axialsymmetrischer Ellipsoid oder ein isotropes Modell benutzt, so sind nur noch (2+n) bzw. (1+n) experimentelle Relaxationszeiten erforderlich. Die Programme waren so ausgelegt, daß die Parametersätze bei der

Eingabe variiert sowie beliebige Parameter während der Iteration gleichgehalten werden konnten. Dadurch konnte sowohl die Optimierung der Parameteranzahl an die Anzahl der experimentell vorhandenen dipolaren Relaxationszeiten angepaßt als auch die Minimumsuche beschleunigt werden.

Alle Optimierungen wurden mit verschiedenen Startwerten in der Größenordnung von Literaturwerten für isotrope molekulare Bewegungen und Sprüngen zwischen äquivalenten Positionen begonnen. Es ergaben sich - unabhängig von den Startwerten - jeweils die gleichen Werte für die Parameter. Die so erhaltenen Parametersätze wurden als Startwerte für die ellipsoide und anisotrope molekulare Bewegung benutzt, da es bei allen Optimierungsmethoden günstig ist, in der Nähe des gesuchten Minimums zu starten.

Zur Optimierung wurden die Rotationsdiffusionskonstanten und Sprungraten vor der Eingabe mit 10^{-10} multipliziert und der Faktor entsprechend in den Gleichungen (4.24a), (5.47a) bzw. (5.57a) berücksichtigt.

Die Optimierung nach dem Simplex-Verfahren wurde abgebrochen, wenn die Bedingung

$$\sum_{i=1}^{n+1} (f_i - f_m)^2/(n+1) < 10^{-10} \qquad (6.5)$$

erfüllt war. Dabei bedeuten f_i die (n+1) individuellen Funktionswerte an den Ecken des Simplex und f_m der Mittelwert dieser Werte. Beim quasi-Newton-Verfahren erfolgte der Abbruch, wenn die Parameter bei zwei aufeinanderfolgenden Iterationen in mindestens drei signifikanten Ziffern übereinstimmten. In der Regel stimmten

die Parameter aber beim Abbruch in mindestens vier signifikanten Ziffern überein.

Alle Berechnungen wurden auf der Datenverarbeitungsanlage TR 445 des Rechenzentrums der Universität Düsseldorf durchgeführt.

7 Ergebnisse

7.1 Spin-Gitter-Relaxationszeiten und NOE-Faktoren

Die temperaturabhängig gemessenen ^{13}C-Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 und NOE-Faktoren η der flüssigen Methylbenzole[1)] sowie die daraus nach Gl. (2.8) berechneten dipolaren ^{13}C-Relaxationszeiten T_1^{dd} sind in den Tabellen 7-1 bis 7-9 (Anhang B) zusammengefaßt. Die Meßtemperaturen umfaßten den Bereich kurz oberhalb der Schmelzpunkte bis 303 K. Die Tabellen enthalten ferner als Summe die mit Gl. (2.9) berechneten Beiträge T_1^o aller übrigen Relaxationsmechanismen und die effektiven Korrelationszeiten τ_c (s. Abschnitt 8.3) für die Methinkohlenstoffatome.

Die ^{13}C-Spin-Gitter-Relaxationszeiten der Methylbenzole wurden von einer Reihe von Autoren gemessen, und zwar:

Toluol (300 K, 20 MHz) von Lambert et al. {106,107},
(283 und 311 K, 25.2 und 63.1 MHz) von Levy et al. {110,114}
(301 K, 62.9 MHz) von Hamza et al. {78},
(273 bis 298 K, 15 und 62 MHz) von Jaeckle et al. {92},
(185 bis 330 K, 14 und 61 MHz) von Spiess et al. {158},
(ca. 298 K, ohne Angabe) von Hill und Freeman {82},
(ohne Angaben) von Breitmaier und Voelter {29},
(296 K, 25.2 MHz) von Bauer et al. {12};

die Xylole und Mesitylen (ohne Angaben) von Breitmaier und Voelter {29};

o-Xylol, Mesitylen und Pseudocumol (313 K, 15.1 MHz) von Kuhlmann et al. {103};

---

[1] Am Schluß des Anhangs befindet sich eine Klapptabelle mit den systematischen Namen, den Trivialnamen und der benutzten Numerierung für die untersuchten Methylbenzole.

Hemimellitol und Isodurol (309 K, 15.1 und 25.2 MHz) von
Alger et al. {4};
Mesitylen (286 K, 62 MHz) von Jaeckle et al. {92},
(296 K, 25.2 MHz) von Bauer et al. {12}.

Nicht immer sind Meßergebnisse für alle Kohlenstoffatome angegeben. Jaeckle {92} und Spiess {158} haben außerdem nur Mittelwerte für die Methinkohlenstoffatome (ohne Berücksichtigung der quartären Kohlenstoffatome) gemessen. Die Literaturdaten stimmen nur zum Teil mit den eigenen Meßergebnissen überein. Erhebliche Abweichungen ergeben sich besonders für die quartären Kohlenstoffatome und im Vergleich zu den älteren Literaturwerten {4,29,103}. Die Abstufung der Relaxationszeiten für die verschiedenartigen Kohlenstoffatome innerhalb eines Moleküls stimmt aber mit den eigenen Meßergebnissen weitgehend überein.

7.2 Molekülgeometrien, Trägheitsmomente und Trägheitsachsensystem

Die nach Abschnitt 6.4 berechneten optimierten Molekülgeometrien sind in den Tabellen 7-10 bis 7-18 (Anhang B) zusammengestellt. Bei der Geometrieoptimierung wurden über Symmetriebedingungen Abstände und Winkel für NMR-spektroskopisch chemisch äquivalente Kerne entsprechend der Molekülsymmetrie gleich gehalten. Als Eingabedaten wurden folgende Werte benutzt {8,99,100,174}:

C=C - Abstand: 139 pm, C-C - Abstand: 150 pm,
C-H - Abstand: 109 pm;
C-C-C - Winkel: 120°, C-C-H - Winkel im Aromaten: 120°,
C-C-H - Winkel in den Methylgruppen: 111°.

Die Methylgruppen wurden jeweils so angeordnet, daß ein Wasserstoffatom senkrecht zur Molekülebene orientiert war [36]. Eine Testrechnung für Toluol ergab für diese Konformation eine um 26 J/mol geringere Gesamtenergie als für eine Konformation mit einem Wasserstoffatom der Methylgruppe in der Molekülebene.

Unter jeder Tabelle ist in einer Abbildung die Numerierung der Atome im Molekül angegeben sowie die Lage des berechneten Trägheitsachsensystems. Zu jeder Achse sind ferner die berechneten Eigenwerte des Trägheitsmoment-Tensors angegeben.

Die Trägheitsmomente verändern sich erwartungsgemäß nur minimal, wenn für die einzelnen Kohlenstoffatome mit ^{13}C anstatt mit ^{12}C gerechnet wird. Dies ist eigentlich erforderlich, weil die Meßwerte für die individuellen Kohlenstoffatome für Moleküle gelten, die an diesen Stellen ein ^{13}C-Atom enthalten. Da die Abweichungen der Trägheitsmomente sehr viel kleiner sind als die experimentellen Fehler (s. Abschnitt 9) wurden diese Einflüsse auf die weiteren Auswertungen nicht berücksichtigt.

7.3 Rotationsdiffusionskonstanten und Sprungraten

Die Tabellen 7-19a bis 7-27a (Anhang B) enthalten die berechneten optimierten Parameter mit den in Gl. (6.4) definierten Funktionswerten; die Tabellen 7-19b bis 7-27b (Anhang B) enthalten die mit den optimierten Parametern berechneten theoretischen Relaxationszeiten. In der Spalte für T_1^{dd} sind für jede Temperatur über den theoretischen Werten (theo) die experimentellen Werte (exp) zum Vergleich angegeben. In den Abb. 7-1a bis 7-8d (Anhang B) sind die berechneten Rotationsdiffusionskonstanten

und Sprungraten gegen die reziproke Temperatur aufgetragen.

In den Tabellen 7-19a bis 7-27a bedeutet die Angabe von R_x oder R_y statt eines Zahlenwertes in den Spalten für die Rotationsdiffusionskonstanten R_y und R_z, daß bei dem Optimierungsverfahren für die molekulare Gesamtbewegung entweder ein isotropes Modell ($R_x=R_y=R_z$) oder ein axialsymmetrischer Ellipsoid ($R_x=R_y\neq R_z$ oder $R_x\neq R_y=R_z$) zugrunde gelegt wurde. Entsprechend bedeutet die Angabe von W in den Spalten für die Sprungraten, daß bei dem Optimierungsverfahren ein Sprungmodell mit Sprüngen zwischen drei äquivalenten Positionen benutzt wurde. Für das Sprungmodell mit nichtäquivalenten Positionen ergaben sich teilweise die gleichen Werte wie für ein Sprungmodell mit äquivalenten Positionen oder die Werte waren zu unzuverlässig. Das war im unmittelbaren Vergleich der Werte für verschiedene Temperaturen zu erkennen. Es ergaben sich Abweichungen bis zu mehreren Zehnerpotenzen.

In allen Fällen führte die Optimierung für den axialsymmetrischen Ellipsoid mit $R_x=R_z$ und in den meisten Fällen für die völlig anisotrope Bewegung ($R_x\neq R_y\neq R_z$) zu physikalisch sinnlosen Ergebnissen. Es ergaben sich negative Werte für eine Rotationsdiffusionskonstante oder der Zahlenwert einer Konstanten war um mehrere Zehnerpotenzen größer als der Erwartungswert (diese Ergebnisse sind nicht tabelliert). Ursache ist eine langgestreckte Schlucht für die bei dem Optimierungsverfahren zu minimierende Funktion (6.4). Dies läßt sich zeigen, wenn in dem dreidimensionalen Variablenraum ($R_x=R_z$, R_y, $W_0=W_1=W_2$) bei konstantem Wert für die Sprungraten die prozentualen Änderungen der Funktion $F(R_x=R_z,R_y)$ in einem Schichtliniendiagramm dargestellt werden. Als Beispiel wurde von den Toluolwerten für eine

isotrope Gesamtbewegung bei 283 K ausgegangen. Das Ergebnis ist in Abb. 7-9 dargestellt. Auf dem Boden der langgestreckten Schlucht ändert sich die Funktion nur minimal, so daß selbst eine große prozentuale Veränderung von $R_x=R_z$ bei entsprechender prozentualer Veränderung von R_y (oder umgekehrt) nur zu einem unwesentlich größeren Funktionswert führt als im exakten Minimum der Funktion F. Dies bedeutet gleichzeitig, daß der Boden der langgestreckten Schlucht nur ein geringes Gefälle zum Minimum hat. Daher kann schon eine geringe Veränderung der experimentellen Werte das Minimum innerhalb der Schlucht stark verschieben und die Funktionsvariablen $R_x=R_z$ sowie R_y um einen wesentlichen Betrag ändern (s. Abschnitt 9.3).

Für die anderen beiden axialsymmetrischen Ellipsoide und das isotrope Modell ergeben sich dagegen relativ scharfe Minima. Das gilt auch, wenn die Sprungraten variiert werden und stattdessen (im Falle eines Ellipsoids) eine Rotationsdiffusionskonstante konstant gehalten wird. Als Beispiel sind in Abb. 7-10 die prozentualen Änderungen der Funktion $F(R_x=R_y,R_z,W)$ bei jeweils konstantem Wert für eine der drei Variablen dargestellt. Ausgangspunkt sind wieder die Toluolwerte für eine isotrope Gesamtbewegung bei 283 K.

7.4 Zufällige Fehler

Eine quantitative Auswertung von dipolaren Relaxationszeiten unter Berücksichtigung der völligen Bewegungsanisotropie ist - wie die Ergebnisse des vorangegangenen Abschnittes gezeigt haben - für die Methylbenzole erst aussichtsreich, wenn erheblich genau-

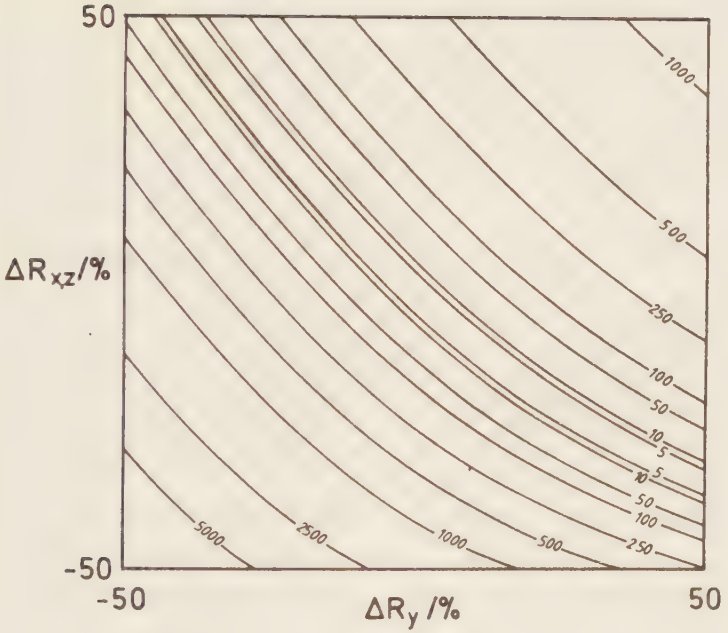


Abb. 7-9. Schichtliniendiagramm der Funktionswerte $F(R_x=R_z,R_y)$ für Toluol bei 283 K mit $W_0=W_1=W_2=7.68\cdot10^{11}$ s^{-1}. Die Schichtlinien verbinden Punkte gleicher prozentualer Veränderung von F in Abhängigkeit von prozentualen Änderungen der Rotationsdiffusionskonstanten $R_x=R_z=7.40\cdot10^{10}$ und $R_y=7.40\cdot10^{10}$ rad^2 s^{-1}.

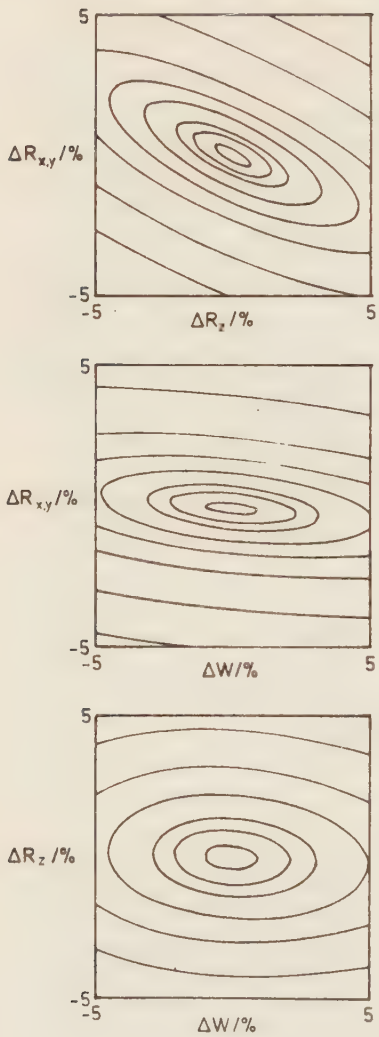


Abb. 7-10. Schichtliniendiagramm der Funktion $F(R_x=R_y, R_z, W)$ für Toluol bei 283 K mit $W_0=W_1=W_2=9.48\cdot10^{11}$ s^{-1}, $R_x=R_y=5.74\cdot10^{10}$ und $R_z=1.19\cdot10^{11}$ rad^2 s^{-1}. Die Schichtlinien verbinden Punkte gleicher prozentualer Veränderung von F in Abhängigkeit von prozentualen Änderungen zweier Variablen bei konstant gehaltener dritter Variablen. Die Werte der prozentualen Änderungen von F betragen von innen nach außen: 10, 50, 100, 250, 500, 1000, 2500 und 5000 %.

ere Messungen der dipolaren Relaxationszeit möglich sind.

Für die Bestimmung der Rotationsdiffusionskonstanten werden zwei experimentelle Größen benötigt: die ^{13}C-Spin-Gitter-Relaxationszeiten und die Kern-Overhauser-Verstärkungsfaktoren. Der zufällige Fehler für die Spin-Gitter-Relaxationszeit beträgt weniger als 5 % (Abschnitt 10.3) und der des NOE-Faktors mindestens 5 % (Abschnitt 10.4). Für die dipolare Spin-Gitter-Relaxationszeit resultiert daher mindestens ein Fehler von 10 %, da neben diesem zufälligen Meßfehler noch systematische Fehler auftreten (Abschnitt 10.5).

Dieser derzeit erreichbare Fehler ist um mindestens eine Zehnerpotenz zu groß. Das ergibt sich, wenn mit vorgegebenen Rotationsdiffusionskonstanten und Sprungraten dipolare Relaxationszeiten berechnet werden, die als experimentelle Werte behandelt werden (Tabellen 7-28 bis 7-36, Anhang B). Wird die Optimierung mit zwei Ziffern dieser Werte durchgeführt, so ergeben sich - abgesehen vom Toluol und p-Xylol - erhebliche Abweichungen zu den vorgegebenen Rotationsdiffusionskonstanten und Sprungraten (mit teilweise sogar negativen Werten für einige Rotationsdiffusionskonstanten). Erst bei Optimierungen mit drei Ziffern der dipolaren Relaxationszeiten, in einigen Fällen erst bei vier Ziffern, weichen die berechneten Werte für die Rotationsdiffusionskonstanten und Sprungraten um weniger als 10 % von den vorgegebenen Werten ab. Beim Prehnitol betragen die Abweichungen selbst bei vier Ziffern mehr als 10 %. Es sind also, abgesehen vom Toluol und p-Xylol, drei bis vier Ziffern für die experimentellen Werte erforderlich, um zuverlässige Werte für alle drei Rotationsdiffusionskonstanten zu erhalten. Auf drei Ziffern genaue experimentelle Relaxationszeiten erfordern

aber schon ein experimentellen Fehler kleiner als 1 %. Möglicherweise ist ein größerer experimenteller Fehler ausreichend, wenn Moleküle untersucht werden, die mehr linear unabhängige CH-Vektoren außerhalb der Molekülebene besitzen als die Methylbenzole.

8 Diskussion der Ergebnisse

8.1 Spin-Gitter-Relaxationszeiten und NOE-Faktoren

Die experimentellen Relaxationszeiten T_1 und die dipolaren Relaxationszeiten T_1^{dd} der Methinkohlenstoffatome nehmen bei gleicher Temperatur mit zunehmender Anzahl der Methylgruppen deutlich ab. Die Werte für Mesitylen weichen von dieser Abstufung ab. Die Werte liegen eher im Bereich der Tetramethylbenzole als im Bereich der Trimethylbenzole. Die Abnahme der dipolaren Relaxationszeiten ist auf die zunehmende Molekülgröße und die zunehmende Viskosität der Flüssigkeiten zurückzuführen. Als Folge werden die molekularen Rotationsbewegungen langsamer, die Korrelationszeiten und die Relaxationswechselwirkungen zwischen den Dipolen nehmen zu, so daß die Relaxationszeiten kürzer werden. Entsprechend nehmen die Relaxationszeiten T_1 und T_1^{dd} aller Kohlenstoffatome der Methylbenzole mit zunehmender Temperatur zu, da dann die molekulare Rotationsbewegung zunimmt. Eine Ausnahme ist für das quartäre und für das Methylkohlenstoffatom beim Toluol zu beobachten. Hier tritt für T_1 bei den höheren Temperaturen ein flaches Maximum auf. Da aber die NOE-Faktoren η mit zunehmender Temperatur kontinuierlich abnehmen, verschwindet dieses Maximum für die T_1^{dd}-Werte.

Die quartären Kohlenstoffatome haben innerhalb der Methylbenzole die größte Entfernung zu den nächsten Protonen. Wegen des theoretischen Zusammenhangs zwischen Relaxationsrate und der sechsten bzw. zehnten reziproken Potenz des internuklearen CH-Abstandes werden daher die üblichen großen Relaxationszeiten für diese Kohlenstoffatome beobachtet.

Die NOE-Faktoren η nehmen mit zunehmender Temperatur ab und sind bei allen Temperaturen für die Methylkohlenstoffatome sowie für die quartären Kohlenstoffatome geringer als für die Methinkohlenstoffatome. Dies entspricht den bekannten Beobachtungen {4,103,114} und verdeutlicht den empfindlichen Einfluß der strukturellen Umgebung verschiedenartiger Kohlenstofftypen auf deren NOE-Faktor sowie die zunehmend geringere Bedeutung des dd-Mechanismus mit zunehmender Temperatur für alle Kohlenstofftypen (s. Abschnitt 8.2).

Die T_1- und T_1^{dd}-Werte für die Methylkohlenstoffatome sind bei allen Temperaturen deutlich größer als für die Methinkohlenstoffatome. Da sich längere Relaxationszeiten nur durch eine schnellere Bewegung erklären lassen, muß bei den Methylkohlenstoffatomen neben der molekularen Rotationsbewegung die interne Rotation der Methylgruppe eine erhebliche Rolle spielen.

Aufgrund der NOE-Faktoren kann zwischen zwei Typen von Methylgruppen unterschieden werden:

Erstens isolierte Methylgruppen und solche, die beidseitig von mindestens einer Methylgruppe benachbart sind sowie

zweitens isolierte orthoständige Methylgruppen und endständige Methylgruppen bei Mehrfachsubstitution an benachbarten Ringkohlenstoffatomen.

Für die erste Gruppe ist eine freiere Rotation als für die zweite Gruppe zu erwarten, da bei der ersten Gruppe sechsfache und bei der zweiten Gruppe dreifache Energiebarrieren auftreten {4,103}. Entsprechend sind die NOE-Faktoren der Methylkohlenstoffatome bei gleicher Temperatur für den ersten Typ der Methylgruppen kleiner als für den zweiten, da eine schnellere Rotation eine

ineffektivere Dipol-Dipol-Wechselwirkung zur Folge hat. Dies wurde schon von Kuhlmann und Grant {103} bei o-Xylol, Mesitylen und Pseudocumol beobachtet. Die Abstufung der NOE-Faktoren tritt allerdings nur deutlich auf, wenn Methylbenzole mit gleicher Anzahl von Methylgruppen betrachtet werden, da die NOE-Faktoren nicht nur von der internen Rotation sondern auch von der molekularen Gesamtrotationsbewegung abhängen.

Weitergehende Informationen über die interne Methylgruppenrotation können über die in der Literatur üblichen semiquantitativen Auswertungen {121,175} gewonnen werden: Die molekulare Rotationsbewegung läßt sich danach für ein isotropes Modell der Gesamtbewegung näherungsweise von der internen Rotation separieren, wenn statt der NOE-Faktoren die dipolaren Relaxationszeiten herangezogen werden. Für ein Methylsprungmodell mit 120°-Sprüngen ($W_0=W_1=W_2$) ergibt sich dann (nach Woessner {182} und Abschnitt 5.3.2) für die Relaxationsrate eines Methylkohlenstoffatoms

$$\frac{1}{T_1^{dd}(Me)} = 3\,\gamma_C^2\,\gamma_H^2\,\hbar^2\,r_{CH}^{-6}\left\{\frac{A}{6R}+\frac{B+C}{6R+(3/2)W}\right\} \qquad (8.1)$$

mit

$$A = \frac{1}{4}(3\cos^2\Delta - 1), \qquad (8.2a)$$

$$B = 3\sin^2\Delta\cos^2\Delta, \qquad (8.2b)$$

$$C = \frac{3}{4}\sin^4\Delta \qquad (8.2c)$$

und Δ als Winkel zwischen dem internuklearen CH-Vektor und der internen Rotationsachse. Für ein Methinkohlenstoffatom im starren

Gerüst ist die Sprungrate W=0 und A+B+C = 1, so daß sich für dessen Relaxationsrate

$$\frac{1}{T_1^{dd}(CH)} = \gamma_C^2 \gamma_H^2 \hbar^2 r_{CH}^{-6} \frac{1}{6R} \qquad (8.3)$$

ergibt. Werden weiter die (nicht zutreffenden, s. Abschnitt 7.2) Annahmen gemacht, daß alle CH-Abstände gleich sind und daß der Winkel Δ dem Tetraederwinkel entspricht, so ergibt sich für das Verhältnis $T_1^{dd}(CH)/T_1^{dd}(Me)$ analog zu Platzer {142}, Lambert et al. {107} sowie Blunt und Stotters {25}

$$T_1^{dd}(CH)/T_1^{dd}(Me) = \frac{1}{3}\left(1 + \frac{32}{4+W/R}\right). \qquad (8.4)$$

Für die Grenzfälle einer sehr schnellen internen Rotation im Vergleich zur molekularen Rotationsbewegung ($W \gg R$) und einer völlig behinderten Rotation ($W \ll R$) ergeben sich für die reziproken Verhältnisse $T_1^{dd}(Me)/T_1^{dd}(CH)$ die Werte 3 bzw. 1/3. Diese Grenzwerte stimmen mit denen von Allerhand et al. {5} für ein stochastisches Reorientierungsmodell der Methylgruppe überein.

In den Tabellen 8-1 bis 8-3 sind die experimentellen Werte des Quotienten $T_1^{dd}(Me)/T_1^{dd}(CH)$ für alle Methylbenzole zusammengestellt. Der Quotient erreicht bei den hier untersuchten Methylbenzolen für Methylgruppen, bei denen eine freie Rotation zu erwarten ist, für tiefe Temperaturen teilweise Werte über 4. Mit zunehmender Temperatur nehmen die Werte ab, sind aber in allen Fällen auch bei 303 K größer als 2.2, wenn von Toluol und p-Xylol abgesehen wird. Alle Methylgruppen bei denen eine behinderte Ro-

	Toluol			m-Xylol			p-Xylol	Mesitylen
T/K	C7/C2	C7/C3	C7/C4	C7/C2	C7/C4	C7/C5	C7/C2	C7/C2
183	2.68	2.81	3.90					
203	2.63	2.68	3.53					
223	2.28	2.33	3.10					
233				3.05	3.85	3.18		3.54
243	2.02	2.06	2.67	2.91	3.74	3.03		3.49
263	1.74	1.77	2.29	2.80	3.64	2.92		3.10
283	1.50	1.55	2.05	2.71	3.56	2.83		2.82
293							2.14	
303	1.37	1.39	1.82	2.59	3.48	2.71	1.90	2.53

Tab. 8-1. Quotient $T_1^{dd}(Me)/T_1^{dd}(CH)$ für die frei rotierenden Methylgruppen des Toluols, m-Xylols, p-Xylols und Mesitylens. Im Tabellenkopf sind abgekürzt jeweils nur die Kohlenstoffatome des Zählers und Nenners angegeben.

	Hemimellitol		Pseudocumol			Prehnitol	Isodurol	
T/K	C8/C4	C8/C5	C9/C3	C9/C5	C9/C6	C8/C5	C8/C4	C10/C4
233			2.66	3.13	2.71			
243			2.69	3.15	2.73			
253	3.61	4.06					3.76	3.53
263	3.41	3.90	2.61	3.05	2.66		3.68	3.22
273	3.33	3.93				4.09	3.28	2.81
283	3.27	3.85	2.56	2.99	2.60	4.00	3.18	2.56
293	3.10	3.66				3.93	2.92	2.42
303	3.05	3.60	2.50	2.89	2.54	3.85	2.85	2.29

Tab. 8-2. Quotient $T_1^{dd}(Me)/T_1^{dd}(CH)$ für die frei rotierenden Methylgruppen des Hemimellitols, Pseudocumols, Prehnitols und Isodurols.

	o-Xylol		Hemimellitol		Prehnitol	Isodurol
T/K	C7/C3	C7/C4	C7/C4	C7/C5	C7/C5	C7/C4
253	1.26	1.50	1.60	1.80		1.95
263	1.27	1.49	1.51	1.72		1.70
273	1.29	1.50	1.44	1.71	1.40	1.43
283	1.38	1.56	1.43	1.69	1.37	1.33
293	1.46	1.55	1.39	1.64	1.35	1.16
303	1.47	1.56	1.35	1.60	1.27	1.09

Tab. 8-3a. Quotient $T_1^{dd}(Me)/T_1^{dd}(CH)$ für die behindert rotierenden Methylgruppen des o-Xylols, Hemimellitols, Prehnitols und Isodurols.

	Pseudocumol					
T/K	C7/C3	C7/C5	C7/C6	C8/C3	C8/C5	C8/C6
233	1.40	1.65	1.43	1.56	1.83	1.59
243	1.35	1.58	1.38	1.55	1.81	1.57
263	1.27	1.49	1.29	1.46	1.71	1.49
283	1.25	1.46	1.27	1.39	1.62	1.41
303	1.24	1.44	1.26	1.33	1.54	1.36

Tab. 8-3b. Quotient $T_1^{dd}(Me)/T_1^{dd}(CH)$ für die behindert rotierenden Methylgruppen des Pseudocumols.

tation zu erwarten ist, haben deutlich kleinere Werte, wenn auch - selbst bei 303 K - ein Wert von 1 nicht unterschritten wird. Für Toluol ergeben sich als Quotientenwerte bei 303 K (je nach gewähltem CH) 1.37 bis 1.82 und für p-Xylol 1.90. Diese Werte lassen im Vergleich zu den anderen Methylgruppen - zumindest für Toluol - eher auf eine behinderte als auf die erwartete freie Rotation schließen. Abgesehen von Toluol und p-Xylol kann aber über den Wert des Quotienten deutlich zwischen den zwei Methylgruppentypen unterschieden werden. Und zwar nicht nur, wie bei den NOE-Faktoren, bei gleicher Methylgruppenanzahl in den Methylbenzolen.

Andererseits zeigen gerade die nicht erwarteten Quotientenwerte des Toluols und des p-Xylols, daß die durchgeführten Vereinfachungen nicht zulässig sind: Selbst in einer Isomerenreihe können mit dieser vereinfachten Betrachtung keine sicheren Angaben über die unterschiedlichen Rotationsbehinderungen gemacht werden. Es wurde daher nicht versucht, weitergehende Informationen mit Hilfe eines modifizierten Quotienten zu gewinnen. Dies ist von einigen Autoren (5,25,107,141) versucht worden, die eine axialsymmetrische ellipsoide Geamtbewegung zugrunde legten. Als Unsicherheitsfaktor vebleibt in diesem Fall immer noch die bisher in der Literatur nicht korrekt berücksichtigte Orientierung der internen Rotationsachse bezüglich der Hauptellipsoidachse (s. Abschnitt 5.3.2). Aussichtsreicher erschien daher eine quantitative Auswertung der dipolaren Relaxationszeiten über den im theoretischen Teil dieser Arbeit gewonnenen Formalismus.

8.2 Relaxationsmechanismen

8.2.1 dd- und SR-Mechanismen

Die experimentellen NOE-Faktoren η (Tabelle 7-1 bis 7-9) erreichen für die Methinkohlenstoffatome die höchsten Werte. Bei den Methinkohlenstoffatomen dominieren also die ^{13}C-^{1}H-Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Der maximale Werte wird aber - wenn überhaupt - nur bei den kleinsten Temperaturen erreicht. Für die Methylkohlenstoffatome der unbehindert rotierenden Methylgruppen und im stärkeren Maße für die quartären Kohlenstoffatome ist der NOE-Faktor erheblich kleiner, in vielen Fällen sogar kleiner als 1, so daß häufig andere Relaxationsmechanismen überwiegen.

Bei allen Kohlenstoffatomen nehmen die NOE-Faktoren mit zunehmender Temperatur ab. Mit zunehmender Temperatur gewinnen also andere Relaxationsmechanismen gegenüber dem dd-Mechanismus an Bedeutung. Dieses Temperaturverhalten spricht für den SR-Mechanismus. Der entscheidende Unterschied des SR-Mechanismus zu allen anderen Relaxationsmechanismen besteht darin, daß die Spin-Rotations-Korrelationszeit mit der Temperatur zunimmt (T_1^{SR} also abnimmt), während die molekulare Reorientierungskorrelationszeit mit der Temperatur abnimmt (die dadurch bedingte Relaxationszeit also zunimmt): Mit zunehmender Temperatur, im Extremfall beim Übergang in den Gaszustand, werden die Zusammenstöße zwischen den Molekülen seltener, so daß die Moleküle längere Zeit in einem Rotationszustand verbleiben. Andererseits reorientiert sich ein Molekül mit zunehmender Temperatur schneller, so daß die molekulare Reorientierungszeit kürzer wird. Als Ergebnis nimmt für die Spin-Rotationswechselwirkung die Relaxations-

zeit T_1^{SR} mit steigender Temperatur ab, während für alle anderen Relaxationsmechanismen der umgekehrte Effekt gilt.

Die Unsicherheit der erhaltenen T_1^o-Werte (Tabelle 7-1 bis 7-9), die also wegen des Temperaturverhaltens der NOE-Faktoren hauptsächlich als T_1^{SR} anzusehen sind, ist relativ groß. Dies gilt besonders für große η-Werte. So verursacht eine Unsicherheit von 5 % des η-Wertes eine Unsicherheit von 50 % für T_1^{SR} bei η=1.8. Die berechneten T_1^o-Werte weisen daher starke Schwankungen auf und nehmen teilweise sogar mit der Temperatur zu. Entscheidender für die Beurteilung, ob ein SR-Mechanismus vorliegt, ist aber nicht die Abnahme von T_1^o mit steigender Temperatur, sondern die Temperaturabhängigkeit des Quotienten T_1^o/T_1^{dd}.

Für die Methinkohlenstoffatome ist dieser Quotient in allen Fällen größer als Eins. Das bedeutet, T_1^{dd} ist immer kleiner als T_1^o, die Relaxation erfolgt also schneller über den dd-Mechanismus. Mit zunehmender Temperatur nimmt der Wert des Quotienten in allen Fällen ab. Mit zunehmender Temperatur wird T_1^{dd} also auf Kosten von T_1^o länger, so daß der für T_1^o verantwortliche Mechanismus gegenüberdem dd-Mechanismus an Bedeutung gewinnt. T_1^o kann daher nur durch den SR-Mechanismus verursacht werden.

Bei den quartären Kohlenstoffatomen nimmt der Quotient T_1^o/T_1^{dd} ebenfalls mit der Temperatur ab, so daß auch hier T_1^o durch den SR-Mechanismus verursacht sein muß. Darüber hinaus ist der Wert, abgesehen vom Mesitylen und einigen tieferen Temperaturen beim Pseudocumol, immer kleiner als Eins. Erwartungsgemäß dominiert hier also der SR-Mechanismus, da der dd-Mechanismus wegen der größeren Entfernung der Protonen im Vergleich zu den Methinkohlenstoffatomen weniger wirksam sein kann.

Bei den Methylkohlenstoffatomen nimmt der Wert des Quotienten wesentlich stärker mit der Temperatur ab als bei den quartären und den Methinkohlenstoffatomen. Abgesehen vom Mesitylen und Prehnitol kann wieder zwischen unbehindert und behindert rotierenden Methylgruppen unterschieden werden. Für die unbehindert rotierenden Methylgruppen ist der Wert von T_1^o/T_1^{dd} bei tiefen Temperaturen größer und bei hohen Temperaturen kleiner als Eins. D. h., erst bei hohen Temperaturen dominiert wegen der zunehmend schnelleren internen Rotation der SR-Mechanismus gegenüber dem dd-Mechanismus. Bei den behindert rotierenden Methylgruppen ist der Wert des Quotienten größer als bei den unbehindert rotierenden Methylgruppen. Nur für o-Xylol wird der Wert bei hohen Temperaturen kleiner als Eins, erreicht aber nicht die geringen Werte der unbehindert rotierenden Methylgruppen. Ursache ist die langsamere interne Rotation der behinderter rotierenden Methylgruppen und damit eine geringere Wirksamkeit des SR-Mechanismus.

Zens und Ellis {193} haben empirisch einen Zusammenhang zwischen der Relaxationszeit T_1^{SR} und den Potentialbarrieren der internen Methylgruppenrotation festgestellt. Danach sollen schnellen internen Rotationen kleinen T_1^{SR}-Werten und langsamen internen Rotationen hohen T_1^{SR}-Werten entsprechen, so daß T_1^{SR} direkt von der Größe der Rotationsbehinderung abhängen würde. Wegen der nur semiquantitativen Beziehung und der erwähnten großen Fehler in den T_1^{SR}-Werten ist nicht zu erwarten, daß eine solche Beziehung streng gültig ist. Eine entsprechende Abstufung ist innerhalb der Methylbenzole nur vorhanden, wenn Moleküle mit gleicher Methylgruppenanzahl betrachtet werden und wenn zusätzlich von den zu hohen Werten für die mittleren Methylgruppen des Hemimellitols und des Prehnitols abgesehen wird.

8.2.2 CSA-Mechanismus

Neben den dd- und SR-Mechanismen ist nur noch der CSA-Mechanismus zu berücksichtigen. EQ- und SC-Mechanismen können nicht auftreten, da in den Methylbenzolen weder Kerne mit Quadrupolmomenten noch mit vergleichbaren Resonanzfrequenzen (s. Abschnitt 2.3.3 und 2.3.5) auftreten. Eine Relaxation durch Elektronenspin-Kern-Wechselwirkung könnte nur bei paramagnetischen Verunreinigungen (Sauerstoff) in den Meßlösungen auftreten. Dies sollte durch die Probenpräparation ausgeschlossen sein. Diskutiert werden muß aber, ob der CSA-Mechanismus wirksam werden kann.

Alger et al. {4} haben für die Ringkohlenstoffatome des Hemimellitols und des Isodurols T_1^{CSA} bei 309 K über die quadratische Abhängigkeit von der Spektrometerfrequenz zu 160 s abgeschätzt. Danach wäre der CSA-Mechanismus für die quartären Kohlenstoffatome nicht zu vernachlässigen (vgl. die Werte für die quartären Kohlenstoffatome in Tabelle 7-5 und 7-9). Die Abschätzung ist allerdings sehr unzuverlässig, da Differenzen großer Zahlen mit großen Fehlern gebildet werden mußten. Levy et al. {114} konnten dagegen zeigen, daß der CSA-Mechanismus beim Toluol auch für das quartäre Kohlenstoffatom vernachlässigbar klein ist. Als untere Grenze ergaben sich (aus Messungen bei 63 MHz und 25 MHz) für 25 MHz und 311 K etwa 1200 s für T_1^{CSA}. Eine Abschätzung über die chemische Verschiebungsanisotropie in festem Benzol ergab für Toluol bei 25 MHz und 311 K einen Wert von 3000 s und mehr. Bestätigt wurden diese hohen T_1^{CSA}-Werte für die Ringkohlenstoffatome des Toluols durch Messungen von Spiess et al. {158} bei unterschiedlichen Temperaturen und Feldern.

Eine Übertragung dieser Abschätzungen auf die anderen Methylbenzole ist sicher nicht unstatthaft. Der CSA-Mechanismus ist

demnach in allen Fällen auch für die quartären Kohlenstoffatome vernachlässigbar klein gegenüber dem dd- und SR-Mechanismus.

8.2.3 Intermolekulare dd-Relaxation

Normalerweise wird angenommen, daß intermolekulare ^{13}C-^{1}H-dd-Wechselwirkungen keine wesentlichen Beitrag zur ^{13}C-Relaxation liefern (Abschnitt 2.4.1) und im Vergleich zu den intramolekularen dd-Wechselwirkungen vernachlässigt werden können {102,104,121}. Normalerweise werden die Messungen allerdings auch in verdünnten Lösungen und nicht in reinen Flüssigkeiten durchgeführt. Für die quartären Kohlenstoffatome ergeben sich aus den optimierten Geometrien Abstände um 218 pm zu den nächsten H-Atomen. Da die "halbe Dicke" eines Aromaten etwa 170 pm beträgt {137}, müßte der minimale Abstand zwischen zwei Aromaten im Falle geschichteter Strukturen größer als 340 pm sein. Der intermolekulare dd-Beitrag könnte dann - nach den Ergebnissen des Abschnittes 9.2.1 - bis zu 10 % betragen und wäre nicht vernachlässigbar.

Levy et al. {114} konnten aber experimentell zeigen, daß intermolekulare dd-Relaxationen zumindest für Toluol vernachlässigbar klein sind. Dazu wurden die Relaxationszeiten in reinem Toluol und in verdünnten Lösungen gemessen. Als Lösungsmittel wurde Toluol-d_8 benutzt, da Deuteriumkerne für dd-Relaxationen weniger wirksam sind als Protonen. Als Beitrag der intermolekularen dd-Relaxation ergab sich für das quartäre Kohlenstoffatom $T_1^{dd\text{-}inter} \geq 1500$ s. Schmidt und Chan {150} schätzten aus Messun-

gen für Toluol einen intermolekularen dd-Beitrag von 714 s für alle Kohlenstoffatome ab. Selbst für die quartären Kohlenstoffatome sind daher intermolekulare dd-Beiträge innerhalb der Meßgenauigkeit von 10 % (Abschnitt 7.4) vernachlässigbar.

Die Spin-Gitter-Relaxationszeiten könnten aber trotzdem durch intermolekulare Wechselwirkungen beeinflußt sein: Molekülassoziationen können die molekulare Korrelationszeit ändern und daher - ohne die Relaxationsmechanismen zu beeinflussen - veränderte Spin-Gitter-Relaxationszeiten ergeben. Derartige Effekte sind aber bei den relativ unpolaren Methylbenzolen nicht zu erwarten.

8.3 Effektive Korrelationszeiten

Nach Gl. (4.20) hängt die Relaxationsrate eines ^{13}C-Kernes von der sechsten Potenz des CH-Abstandes ab. Es kann daher zunächst vereinfacht angenommen werden, daß die Relaxationsrate eines Methinkohlenstoffatoms primär von der Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit dem direkt gebundenen H-Atom abhängt. Der Beitrag der vicinalen H-Atome beträgt maximal 2.4 %, wie sich aus den Rechenergebnissen in Abschnitt 9.2.1 ergibt. Wird ferner, wie in der Literatur üblich {78,103,105,181}, eine isotrope Gesamtbewegung angenommen, so läßt sich mit Gl. (4.21) eine effektive Korrelationszeit τ_c definieren:

$$\tau_c = \{r_{CH}\}^6/3.6\cdot10^{10}\ T_1^{dd} \qquad (8.5)$$

Im allgemeineren Fall ist τ_c entsprechend Gl. (4.22) eine komplizierte Funktion der molekularen Geometrie und Bewegung. Ist die molekulare Gesamtbewegung, wie hier angenommen, isotrop und werden interne Rotationen wegen der anfänglichen Vereinfachungen nicht berücksichtigt, so ergibt sich für den Zusammenhang zwischen effektiver Korrelationszeit und Gesamtrotationsdiffusionskonstante R:

$$\tau_c = 1/6R \qquad (8.6)$$

Die berechneten Werte für die effektiven Korrelationszeiten sind in den Tabellen 7-1 bis 7-9 enthalten. Als CH-Abstand wurde in allen Fällen 109 pm benutzt (s. auch Tab. 7-10 bis 7-18).

Die effektive Korrelationszeit nimmt für gleiche Temperatur vom Toluol über die Di- und Trimethylbenzole zu den Tetramethyl-

benzolen zu (vgl. auch Abschnitt 8.1). Dieser Trend erklärt sich qualitativ durch die physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeiten (Dichte ρ, Viskolistät η, Molmasse M). Für die Reorientierung sphärischer Moleküle in einem Kontinuum gilt nach der Formel von Stoke-Einstein, in der Modifikation von Gierer und Wirtz {70} mit dem Mikroviskositätskoeffizienten f:

$$1/6\tau_c = R = kT\rho/6M\eta f. \qquad (8.7)$$

Die effektive Korrelationszeit des Mesitylens ist bei gleicher Temperatur im Vergleich zu den anderen Trimethylbenzolen auffallend hoch und liegt im Bereich der Werte für die Tetramethylbenzole. Daraus folgen für die Methinkohlenstoffatome des Mesitylens im Vergleich zu den anderen Trimethylbenzolen kleinere Relaxationszeiten, die eher denen der Tetramethylbenzole entsprechen (Abschnitt 8.1). Dies erklärt sich nach Gl. (8.7) durch die im Vergleich zu den anderen Trimethylbenzolen geringere Dichte des Mesitylens (Klapptafel am Schluß des Anhangs).

Die Viskositäten (Klapptafel am Schluß des Anhangs) sind nicht von allen Methylbenzolen bekannt. Der nach Gl. (8.7) bei gleicher Temperatur für die Abstufung der effektiven Korrelationszeiten allein maßgebende Quotient $\rho/\eta M$ ist für Toluol größer als für die Xylole, so daß die kleineren effektiven Korrelationszeiten des Toluols im Vergleich zu den Xylolen durch die physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeiten entsprechend Gl. (8.7) qualitativ richtig wiedergegeben werden. Dagegen wird die Abstufung der effektiven Korrelationszeiten innerhalb der Xylole nicht reproduziert. Ursache könnten einmal die experimen-

tellen Fehler der dipolaren Relaxationszeiten sein, zum anderen aber auch die zu vereinfachende Annahme einer isotropen molekularen Gesamtbewegung bei Berechnung der effektiven Korrelationszeiten.

Bei einer genaueren Betrachtung der effektiven Korrelationszeiten in den Tabellen 7-1 bis 7-9 ergibt sich erwartungsgemäß, daß die effektiven Korrelationszeiten der Methinkohlenstoffatome nicht, wie es für eine isotrope Gesamtbewegung zu erwarten wäre, annähernd gleich sind. Beim Toluol hat das C4 und beim Hemimellitol das C5 einen deutlich größeren τ_c-Wert als die anderen Methinkohlenstoffatome. Bei diesen Molekülen verläuft jeweils die C_2-Symmetrieachse durch das C4- bzw. C5-Atom. Der größere τ_c-Wert erklärt sich dann durch eine schnelle Rotation um die C_2-Achse {78,114,121}. Diese schnelle Rotation führt zu keiner Veränderung der dipolaren Wechselwirkungen für die Kohlenstoffatome C4 des Toluols und C5 des Hemimellitols, da deren CH-Vektoren längs der C2-Achse liegen. Die Folge ist eine kürzere dipolare Relaxationszeit und wegen Gl. (8.5) eine längere Korrelationszeit. Die gleiche Rotation führt dagegen zu längeren Relaxationszeiten und damit zu kürzeren Korrelationszeiten für die C-Atome deren CH-Vektoren mit der C_2-Achse einen Winkel einschließen.

Aus den umgekehrten Abstufungen der dipolaren Relaxationszeiten und effektiven Korrelationszeiten für die Methinkohlenstoffatome des m-Xylols in und außerhalb der C_2-Achse ist entsprechend zu erkennen, daß beim m-Xylol die bevorzugte Rotation nicht um die C_2-Achse erfolgt.

8.4 Molekülgeometrien

Bei den Methylbenzolen treten drei Typen von Methylgruppen auf:

1a Isolierte Methylgruppen,

1b beidseitig von mindestens einer Methylgruppe benachbarte Methylgruppen,

2 isolierte orthoständige Methylgruppen sowie endständige Methylgruppen bei Mehrfachsubstitution an benachbarten Ringkohlenstoffatomen.

Bei den Methylgruppen des Typs 1a und 1b ist eine freiere Rotation als bei denen des Typs 2 zu erwarten (Abschnitt 8.1 und 8.2.1). Die berechneten optimierten Molekülgeometrien reproduzieren diese drei Typen von Methylgruppen bezüglich der C-CH_3-Abstände sowie der CH-Winkel und Abstände in den Methylgruppen (Tab. 8-4), da eine ähnliche molekulare Umgebung durch eine ähnliche Geometrie charakteresiert sein sollte.

Me-Typ	$r_{C\text{-}Me}$/pm	r_{Me}/pm	δ_{Me}/°
Typ 1a	150.44-150.58	111.00-110.99	111.46-111.48
Typ 2	150.81-151.11	110.99-110.97	111.67-111.83
Typ 1b	151.13-151.37	110.97-110.95	112.03-112.13

Tab. 8-4. Berechnete optimierte Geometrien für die Methylgruppen (Me) der Methylbenzole: Abstände Ringkohlenstoffatom-Methylgruppe $r_{C\text{-}Me}$, CH-Abstände r_{Me}, Bindungswinkel δ_{Me}. Typ: s. Text.

Die Strukturen von Toluol {48}, o-Xylol {33} und p-Xylol {36} sind aus deren ^{1}H-NMR-Spektren in nematischen Lösungsmitteln bestimmt worden. In Tabelle 8-5 werden diese Ergebnisse mit den Ergebnissen für die optimierten Geometrien verglichen: Die Übereinstimmungen sind sehr gut.

Die berechneten Strukturdaten für Toluol liegen ebenfalls im Bereich der Daten, die sich aus mikrowellenspektroskopischen Untersuchungen {100}, Elektronenbeugungsexperimenten in der Gasphase {99} und Röntgenstrukturanalysen {8} ergeben hatten.

Toluol		
Größe	Literatur-werte {48}	Berechneter Wert
$r_{9,10}$/pm	248.1§	249.9
$r_{8,9}$/pm	246	247.3
$r_{13,14}$/pm	178	178.9
$r_{z(13),z(10)}$	574	584.3
$r_{13,14}/r_{10,13}$	0.305	0.3015
$r_{8,9}/r_{9,10}$	0.990	0.9894
$r_{8,10}/r_{9,10}$	1.724	1.726

o-Xylol		
Größe	Literatur-werte {33}	Berechneter Wert
Radius		
Me-Protonen/pm	102.7§	103.1
$r_{10,11}$/pm	248.1§	250.3
∢(C2-C3-C8)/°	121	120.9
$r_{9,10}$/pm	245	246.8

p-Xylol		
Größe	Literatur-werte {36}	Berechneter Wert
$r_{13,z\text{-Achse}}$/pm	103§	103.3
x(12)/pm	212	216.8
$r_{9,10}$/pm	245	244.8
$r_{z(13),z(16)}$/pm	659	669.1

Tab. 8-5. Strukturdaten aus ^{1}H-NMR-Spektren in nematischen Lösungsmitteln im Vergleich zu geometrieoptimierten Daten. x,z beziehen sich auf das berechnete Trägheitsachsensystem; § angenommene Werte.

8.5 Rotationsdiffusionskonstanten

8.5.1 Bevorzugte Rotationsachsen

Die Ergebnisse der Optimierungen sind in den Tabellen 7-19a bis 7-27a zusammengestellt. Neben den Rotationsdiffusionskonstanten für eine isotrope molekulare Gesamtbewegung enthalten die Tabellen auch die Rechenergebnisse für eine ellipsoide und eine vollständig anisotrope Gesamtbewegung, soweit sich bei den Optimierungen ein Minimum ergab.[1)]

Für eine isotrope molekulare Gesamtbewegung berechnen sich mit den optimierten Rotationsdiffusionskonstanten $R_x=R_y=R_z$ (und den optimierten Sprungraten) theoretische dipolare Relaxationszeiten T_1^{dd}(theo) (Tab. 7-19b bis 7-27b), die sich in den meisten Fällen um weniger als 10 % von den experimentellen Werten T_1^{dd}(exp) unterscheiden. Eine Ausnahme machen Hemimellitol und Toluol. Auf das Hemimellitol wird weiter unter eingegangen. Beim Toluol beträgt die Abweichung für das Kohlenstoffatom C4 je nach Temperatur 24 bis 32 %. Das Modell einer isotropen molekularen Gesamtbewegung stellt also, zumindest für Toluol, eine zu grobe Näherung dar. Dies hatte sich auch schon bei den effektiven Korrelationszeiten ergeben (Abschnitt 8.3).

---

[1] In den theoretischen Gleichungen (4.24), (5.47) und (5.57) zur Berechnung der Rotationsdiffusionskonstanten und Sprungraten wurden die "extreme narrowing"-Bedingungen (4.18) und (5.41) benutzt. Soll für die größte Larmorfrequenz, d. h. für $\omega_H + \omega_C = 2\pi \cdot 112 \cdot 10^{-6}$ rad s^{-1}, $(\omega_H + \omega_C)^2 \tau^2$ nicht größer als 0.01 sein, so dürfen die Rotationsdiffusionskonstanten nicht kleiner als etwa $1.2 \cdot 10^9$ rad^2 s^{-1} sein. Dieser Wert wurde bei keinem der untersuchten Moleküle unterschritten, so daß die "extreme narrowing"-Bedingung benutzt werden darf.

Wie schon in Abschnitt 7.4 ausgeführt, ist der experimentelle Fehler zu groß, um für die Methylbenzole alle drei Rotationsdiffusionskonstanten berechnen zu können. Bei der Mehrzahl der Optimierungen wird für diesen Fall kein physikalisch sinnvolles Minimum gefunden. Für zwei der drei möglichen axialsymmetrischen ellipsoiden Bewegungen ($R_x=R_y\neq R_z$ und $R_x\neq R_y=R_z$) ergibt sich aber immer ein Minimum mit physikalisch sinnvollen Werten. Für diese nichtisotropen Optimierungen nehmen die Funktionswerte F (abgesehen vom Hemimellitol, Mesitylen und Prehnitol) im Vergleich zu den isotropen Optimierungen stark ab, am deutlichsten beim p-Xylol. Generell ist daher die Übereinstimmung zwischen T_1^{dd}(exp) und T_1^{dd}(theo) erheblich besser: Die Abweichungen betragen in den meisten Fällen weniger als 1 %, in einigen wenigen Fällen liegen sie zwischen 2 und 3 %. Größere Abweichungen treten beim Hemimellitol auf: Die Funktionswerte F bleiben für die ellipsoiden molekularen Gesamtbewegungen im Vergleich zu der isotropen Gesamtbewegung unverändert und die Abweichung zwischen T_1^{dd}(exp) und T_1^{dd}(theo) beträgt bis zu 18 %. Vermutlich liegen hier größere Meßfehler für die Relaxationszeiten und/oder die NOE-Faktoren vor. Meßfehler treten vermutlich auch bei den 183 K-Werten des Toluols auf. Die Abweichung zwischen T_1^{dd}(exp) und T_1^{dd}(theo) für das Kohlenstoffatom C4 beträgt für die ellipsoiden Bewegungsmodelle noch etwa 7 %; die Rotationsdiffusionskonstanten für genau diese Temperatur liegen nicht auf den Arrhenius-Geraden (Abb. 7-1a bis 7-1c). Ungewöhnlich hohe Abweichungen von etwa 6 % ergeben sich schließlich noch für die quartären Kohlenstoffatome des m-Xylols im Falle einer ellipsoiden Gesamtbewegung, ohne daß allerdings eine deutliche Abweichung der Rotationsdiffusionskonstanten von den

Arrhenius-Geraden zu erkennen ist (Abb. 7-3b und 7-3c).

Die erwähnte nicht eintretende Abnahme der Funktionswerte für Mesitylen und Prehnitol beim Übergang von isotropen zu den ellipsoiden Bewegungsmodellen ist darauf zurückzuführen, daß bereits für das isotrope Modell die Abweichung zwischen experimentellen und theoretischen dipolaren Relaxationszeiten maximal 2.2 % beträgt (Tab. 7-25b und 7-26b). Die molekulare Gesamtbewegung scheint also bei diesen Molekülen weitgehend isotrop zu erfolgen.

Die Unterschiede der prozentualen Abweichungen zwischen T_1^{dd}(exp) und T_1^{dd}(theo) für das isotrope Modell einerseits und die ellipsoiden Modell andererseits liegen (abgesehen vom Kohlenstoffatom C4 beim Toluol) innerhalb des experimentellen Fehlers von 10 %. Trotzdem sind die berechneten Rotationsdiffusionskonstanten als zuverlässig anzusehen, da sie (abgesehen von den 183 K-Werten des Toluols) auf einer Arrhenius-Geraden liegen (Abb. 7-1a bis 7-8d und Abschnitt 8.5.3).

Ein signifikanter Unterschied in den theoretischen dipolaren Relaxationszeiten für die beiden axialsymmetrischen Ellipsoide und - soweit berechenbar - den völlig anisotropen Bewegungen tritt in keinem Fall auf. Es kann also in keinem Fall zwischen den verschiedenen anisotropen Bewegungen unterschieden werden. Für Mesitylen und Prehnitol tritt - wie erwähnt - auch kein signifikanter Unterschied zwischen den isotropen und ellipsoiden Bewegungen auf.

Aus den Ergebnissen für die beiden ellipsoiden Bewegungen läßt sich aber noch eine deutliche Bewegungsanisotropie in Abhängigkeit von der Molekülgeometrie ablesen. Dazu sind in den Tabellen 8-6 und 8-7 die Quotienten $R_{y,z}/R_x$ und $R_z/R_{x,y}$ aus den

ethyl-benzole	$\left(\frac{I_x}{I_{y,z}}\right)^{\frac{1}{2}}$	T/K										
		183	203	223	233	243	253	263	273	283	293	303
	1.32										4.0	4.7
	1.03				2.8	2.6		2.5		2.4		2.5
	1.03	3.0	2.3	2.4		2.2		2.2		2.4		2.3
	0.90						1.4	1.3	1.8	1.8	2.2	2.2
	1.12						1.5	1.6	1.7	1.7	1.7	1.7
	0.91						1.6	1.5	1.5	1.3	1.1	1.1
	0.74								1.1	0.99	1.1	1.1
	0.82				1.0	1.0		1.0		1.0		1.0
	0.63				0.53	0.50		0.49		0.47		0.44

ab. 8-6. Quotient $R_{y,z}/R_x$ der Rotationsdiffusionskonstanten und Wurzel des Quotienten $I_x/I_{y,z}$ der Trägheitsmomente für die Methylbenzole im Falle einer ellipsoiden Gesamtbewegung ($R_x \neq R_y = R_z$).

Methyl-benzole	$\left(\frac{I_{x,y}}{I_z}\right)^{\frac{1}{2}}$	T/K										
		183	203	223	233	243	253	263	273	283	293	303
	2.05										2.6	2.7
	1.64				2.4	2.3		2.2		2.1		2.2
	1.63	2.4	2.0	2.1		1.9				2.1		2.0
	1.08						1.3	1.3	1.6	1.7	2.0	1.9
	0.75						1.5	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
	1.37						1.5	1.5	1.5	1.3	1.1	1.1
	1.04								1.1	0.99	1.1	1.1
	1.22				1.0	1.0		1.0		1.0		1.0
	0.99				0.50	0.40		0.45		0.44		0.40

Tab. 8-7. Quotient $R_z/R_{x,y}$ der Rotationsdiffusionskonstanten und Wurzel des Quotienten $I_{x,y}/I_z$ der Trägheitsmomente für die Methylbenzole im Falle eine ellipsoiden Gesamtbewegung ($R_x=R_y\neq R_z$).

berechneten Rotationsdiffusionskonstanten zusammengestellt. Zusätzlich ist in den Formelbildern der Methylbenzole das berechnete Trägheitsachsensystem (Tab. 7-10 bis 7-18) eingezeichnet. Es ist zu erkennen, daß mit zunehmender Ausdehnung des Moleküls in x-Richtung die Rotation um die z-Achse auf Kosten der Rotation um die x-Achse abnimmt. Beim p-Xylol mit der größten Ausdehnung in z-Richtung erfolgt die Rotation am schnellsten um die z-Achse, um schließlich beim m-Xylol mit der größten Ausdehnung in x-Richtung am schnellsten um die x-Achse zu erfolgen. Beim o-Xylol erfolgt bei tiefen Temperaturen eine bevorzugte Rotation um die z-Achse, die mit zunehmender Temperatur abnimmt, um schließlich bei den höheren Temperaturen annähernd gleich schnell um z- und x-Achse, also annähernd isotrop zu erfolgen. Die Bewegung des Prehnitols ist nahezu und die des Mesitylens völlig isotrop, entsprechend annähernd gleicher Ausdehnung der Moleküle in z- und x-Richtung.

Fraglich bleibt allerdings, inwieweit die Abstufung der Bewegungsanisotropie innerhalb der Methylbenzole durch bevorzugte Rotationen um die y-Achse, also um die Achse senkrecht zur Molekülebene, verfälscht wird. Die wenigen Ergebnisse für eine völlig anisotrope Bewegung sind nicht sehr zuverlässig, da zur Berechnung aller drei Rotationsdiffusionskonstanten genauere dipolare Relaxationszeiten erforderlich sind (Abschnitt 7.4). Das zeigt sich auch beim Toluol, Pseudocumol und Isodurol, bei denen eine ausreichende Anzahl aller drei Rotationsdiffusionskonstanten für eine Arrhenius-Auftragung erhalten wurden: Die Werte schwanken sehr stark und korrelieren nur noch näherungsweise mit der reziproken Temperatur (Abb. 7-1d, 7-5d und 7-8d) Auffällig ist aber, daß beim Toluol und Isodurol bei allen Temperaturen die schnellste Rotation um die z-Achse erfolgt (wenn

die Werte bei 253 K für Isodurol nicht berücksichtigt werden). Beim Pseudocumol mit der größten Ausdehnung des Moleküls in der x,y-Ebene erfolgt dagegen die schnellste Rotation um die y-Achse und die langsamste Rotation um die x-Achse, in deren Richtung das Molekül auch in geringerem Maße ausgedehnt ist als in z-Richtung. Beim Toluol und Isodurol erfolgt die langsamste Rotation je nach Temperatur um die x- oder y-Achse ohne eindeutigen Gang. Offensichtlich ist der experimentelle Fehler für eine genügend genaue Berechnung aller drei Rotationsdiffusionskonstanten zu groß. Beim Mesitylen bestätigen dagegen die erhaltenen Werte für 233 und 283 K die völlige Isotropie der molekularen Gesamtbewegung. Andererseits widerspricht der im Vergleich zum R_x- und R_z-Wert deutlich größere R_y-Wert für Prehnitol bei 293 K den Schlußfolgerungen aus den berechneten ellipsoiden Bewegungen über eine angenäherte Bewegungsisotropie des Prehnitols.

Letztlich läßt sich also nicht klären, inwieweit die Informationen über die Bewegungsanisotropie aus den ellipsoiden molekularen Bewegungen durch Rotationen um die y-Achse verfälscht werden und ob - bei tieferen Temperaturen - durch bevorzugte geschichtete Strukturen in den Flüssigkeiten das Bewegungsverhalten der Moleküle beeinflußt wird.

Die wenigen Literaturdaten über die Rotationsdiffusionskonstanten der Methylbenzole stimmen nur annähernd mit den hier erhaltenen Zahlenwerten überein: Bauer et al. [12] erhielten aus Messungen der depolarisierten Rayleigh Streuung und ^{13}C-Spin-Gitter-Relaxationszeiten Rotationsdiffusionskonstanten für Toluol und Mesitylen, die teilweise etwa um den Zahlenfaktor zwei kleiner sind. Möglicherweise ist dies darauf zu-

rückzuführen, daß Bauer et al. die Relaxationszeiten der quartären und Methylkohlenstoffatome nicht gemessen sowie die interne Rotation der Methylgruppen bei der Auswertung nicht berücksichtigt haben.

Die Abstufung der Bewegungsanisotropie innerhalb der Methylbenzole, wie sie sich aus den ellipsoiden molekularen Bewegungen ergeben hatte (Tab. 8-6 und 8-7), wird nicht allein durch die Trägheitsmomente der Moleküle bestimmt. Daneben spielen auch Reibungseffekte und das verdrängte Flüssigkeitsvolumen bei der Rotation um die verschiedenen Achsen eine Rolle {85}. Das läßt sich mit dem sogenannten CHI-Test abschätzen.

8.5.2 CHI-Test

Zunächst muß geprüft werden, ob die rotatorische molekulare Bewegung der hier untersuchten Moleküle überhaupt durch das Rotationsdiffusionsmodell beschrieben werden kann. D. h., es muß geprüft werden, ob unregelmäßige stochastische Rotationen um sehr kleine Winkelschritte als Folge der Molekülzusammenstöße in der Flüssigkeit auftreten. Dazu kann der sogenannte CHI-Test benutzt werden, der von Wallach und Huntress {87,170} eingeführt und von einer Reihe von Autoren benutzt wurde {10, 26,27,72,85,88,181}. Beim CHI-Test wird die experimentelle Korrelationszeit $\tau_c = 1/6R_i$ mit der theoretischen Reorientierungszeit $\tau_f = (3/5)(I_i/kT)^{1/2}$ eines frei rotierenden Gasmoleküls (bei dem die rotatorische Bewegung durch eine regelmäßige Umorientierung bestimmt ist) für dieselbe Temperatur T verglichen.

Wenn sich ein Molekül durch kleine Winkelschritte reorientiert, muß τ_c viel größer sein als τ_D, oder

$$\chi_i = (5/18R_i)(kT/I_i)^{1/2} \gg 1, \quad i=x,y,z. \tag{8.8}$$

Dabei ist R_i die experimentelle Rotationsdiffusionskonstante und I_i das Trägheitsmoment des Moleküls bezüglich der i-ten Achse. Als Abgrenzungskriterium kann die etwas willkürliche Einteilung von Gillen und Noggle {72} benutzt werden:

$\chi<3$ Trägheitsbereich,
$3<\chi<5$ Zwischenbereich,
$\chi<5$ Diffusionsbereich.

Die berechneten χ_i-Werte sind in der Tabelle 8-8 für eine isotrope molekulare Bewegung und in den Tabellen 8-9 und 8-10 für die ellipsoiden molekularen Bewegungen der Methylbenzole zusammengefaßt. Für $I_{x,y,z}$, $I_{x,y}$ bzw. $I_{y,z}$ wurde der Mittelwert der berechneten Trägheitsmomente (Tab. 7-10 bis 7-18) benutzt.

Bei tiefen Temperaturen ist χ für alle Moleküle größer als 5, das Rotationsdiffusionsmodell also zutreffend. Bei höheren Temperaturen und abnehmender Molmasse, also abnehmender Methylgruppenanzahl, wird das Rotationsdiffusionsmodell zunehmend fragwürdig: Ab etwa 283 K werden für Toluol und ab etwa 293 K werden für die Xylole Trägheitseffekte mitbestimmend, die Rotation wird zunehmend freier.

Aus der Größe der χ_i-Werte folgt also, daß die Bewegungsanisotropien der Methylbenzole (Tab. 8-6 und 8-7) nicht allein durch die Trägheitseffekte bestimmt werden. Das ergibt sich

T/K	Toluol	o-Xylol	m-Xylol	p-Xylol	Hemi-mellitol	Pseudo-cumol	Mesity-len	Preh-nitol	Iso-durol
183	57								
203	22								
223	12								
233			16			26	34		
243	8.0		13			20	25		
253		9.7			17				31
263	5.3	7.7	8.6		13	12	16		23
273		6.4			10			16	15
283	4.1	5.7	6.5		8.8	8.5	11	13	12
293		4.4		4.7	7.2			11	9.2
303	3.3	4.0	5.2	3.9	6.3	5.9	8.5	9.1	7.4

Tab. 8-8. CHI-Werte ($\chi_{x,y,z}$) für die Methylbenzole im Falle einer isotropen Gesamtbewegung ($R_x=R_y=R_z$).

T/K	Toluol		o-Xylol		m-Xylol		p-Xylol		Hemi-mellitol		Pseudo-cumol		Mesity-len		Preh-nitol		Iso-durol	
	$\chi_{x,y}$	χ_z	$\chi_{x,y}$	χ_z	$\chi_{x,y}$	χ_z	$\chi_{x,y}$	χ_z	$\chi_{x,y}$	χ_z	$\chi_{x,y}$	χ_z	$\chi_{x,y}$	χ_z	$\chi_{x,y}$	χ_z	$\chi_{x,y}$	χ_z
183	69	47																
203	25	21																
223	14	11																
233					14	28					64	23	33	40				
243	8.9	7.5			11	24					46	18	23	28				
253			10	9.2					18	14							39	32
263	6.0	5.1	8.1	7.4	7.6	17			14	9.9	27	11	15	18			28	24
273			6.7	6.3					11	7.8					16	16	21	14
283	4.7	3.7	5.7	5.9	5.8	13			9.5	6.7	18	7.7	10	13	13	14	16	10
293			4.2	5.1			5.9	4.7	7.8	5.5					11	10	13	7.2
303	3.7	3.1	3.8	4.6	4.6	11	5.0	3.8	6.8	4.8	13	5.3	8.0	9.6	9.1	8.9	10	5.9

Tab. 8-9. CHI-Werte ($\chi_{x,y}$ und χ_z) für die Methylbenzole im Falle einer ellipsoiden Gesamtbewegung ($R_x=R_y\neq R_z$).

	Toluol		o-Xylol		m-Xylol		p-Xylol		Hemi-mellitol		Pseudo-cumol		Mesity-len		Preh-nitol		Iso-durol	
T/K	χ_x	$\chi_{y,z}$	χ_x	$\chi_{y,z}$	χ_x	$\chi_{y,z}$	χ_x	$\chi_{y,z}$	χ_x	$\chi_{y,z}$	χ_x	$\chi_{y,z}$	χ_x	$\chi_{y,z}$	χ_x	$\chi_{y,z}$	χ_x	$\chi_{y,z}$
183	45	49																
203	44	20																
223	25	11																
233					15	18					32	22	40	32				
243	15	7.1			11	14					24	18	29	23				
253			15	8.7					27	14							43	29
263	10	4.8	12	6.9	7.6	9.9			23	10	15	11	19	15			31	21
273			9.5	5.8					19	8.4					23	14	26	13
283	8.5	3.6	7.6	5.2	5.7	7.6			16	7.1	10	7.7	13	10	17	12	20	10
293			5.1	4.1			15	4.3	13	5.9					16	9.6	19	7.7
303	6.5	2.9	4.7	3.8	4.3	6.2	14	3.5	11	5.1	7.0	5.3	9.8	7.9	13	8.1	15	6.2

Tab. 8-10. CHI-Werte (χ_x und $\chi_{y,z}$) für die Methylbenzole im Falle einer ellipsoiden Gesamtbewegung ($R_x \neq R_y = R_z$)

auch, wenn die Abstufung der Quotienten $R_{y,z}/R_x$ bzw. $R_z/R_{x,y}$ mit $(I_x/I_{y,z})^{1/2}$ bzw. $(I_{x,y}/I_z)^{1/2}$ (wegen der Beziehung $R_i/R_j \propto \sqrt{I_j/I_i}$ aus χ_i/χ_j) in den Tabellen 8-6 bzw. 8-7 verglichen werden: Die Abstufungen der Quotienten aus den Rotationsdiffusionskonstanten unterscheiden sich innerhalb der Methylbenzole deutlich von den Abstufungen der Wurzeln aus den Quotienten der Trägheitsmomente.

In welchem Maße und welcher Art allerdings Reibungseffekte und verdrängte Flüssigkeitsvolumina bei den molekularen Rotationen neben den Trägheitseffekten für die rotatorischen Bewegungen mitbestimmend sind, läßt sich mit den erhaltenen Daten nicht feststellen. Dazu wären alle drei Rotationsdiffusionskonstanten erforderlich. Deren Berechnung setzt aber - wie mehrfach erwähnt - genauere dipolare Relaxationszeiten der Methylbenzole voraus.

8.5.3 Temperaturabhängigkeit

Die berechneten Rotationsdiffusionskonstanten nehmen in allen Fällen mit der Temperatur zu. Das ist auf zwei Effekte zurückzuführen:

1. Die mittlere Energie der Moleküle und damit die mittlere Winkelgeschwindigkeit der Rotationsbewegung nimmt zu.
2. Die Dichte der Flüssigkeiten nimmt ab. Damit wird das mittlere Volumen, das für die Bewegung der Moleküle zur Verfügung steht, vergrößert, wodurch intermolekulare Wechselwirkungen vermindert werden.

Wilbur und Jonas {181} haben die Dichte von Toluol-d_8 über einen großen Temperaturbereich durch Anwendung hoher Drucke konstant gehalten. Dabei ergab sich (aus den gemessenen T_1-Zeiten des Deuteriums über die berechneten Korrelationszeiten für ein isotropes Modell der molekularen Reorientierung), daß - entgegen früheren Annahmen - die Temperaturabhängigkeit der molekularen Reorientierung in gleichem Maße durch die Dichteänderungen wie durch die Änderungen der mittleren Energie der Moleküle verursacht wird.

Die Temperaturabhängigkeit der hier vorliegenden Rotationsdiffusionskonstanten kann quantitativ über die Aktivierungsenergien charakterisiert werden. Üblicherweise wird bei NMR-Relaxationsuntersuchungen die Aktivierungsenergie E_a für die molekulare Reorientierung über die Korrelationszeit τ_c definiert {181}:

$$E_a = R \left(\frac{\partial \ln \tau_c}{\partial 1/T} \right)_p . \qquad (8.9)$$

Darin ist R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Eine Arrhenius-Auftragung nach

$$\tau_c = \tau_{co} \exp(E_a/RT) \qquad (8.10)$$

ergäbe dann E_a aus dem Anstieg. Wegen der umgekehrten Proportionalität zwischen den Korrelationszeiten und Rotationsdiffusionskonstanten R_i folgt daraus

$$R_i = R_{io} \exp(-E_a/RT), \qquad (8.11)$$

so daß aus einer Arrhenius-Auftragung der berechneten Rotationsdiffusionskonstanten E_a bestimmbar ist. In den Abbildungen 7-1a bis 7-8d sind die Arrhenius-Geraden (8.11) eingezeichnet, die mittels einer Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Summe der Fehlerquadrate ermittelt wurden. Die sich aus der Ausgleichsrechnung ergebenden Werte für E_a sind mit ihren Standardfehlern in Tabelle 8-11 zusammengefaßt. (Beim Toluol wurden die Werte für 183 K nicht berücksichtigt; s. Abschnitt 8.5.1).

Die Größe E_a ist weder als Aktivierungsenergie noch als Barriere der molekularen Rotation anzusehen: Eine Aktivierungsenergie ist üblicherweise entsprechend Gl. (8.9) bzw. (8.10) als Ableitung des Logarithmus einer Geschwindigkeitskonstanten nach der reziproken Temperatur definiert. Hier erfolgte die Ermittlung von E_a aber über Gl. (8.11). Zusätzlich hängen die Rotationsdiffusionskonstanten nicht nur von der Dichte sondern auch von der Viskosität der Flüssigkeiten ab. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität läßt sich dabei entsprechend Gl. (8.11) beschreiben {45}. Damit kann E_a nicht allein als Aktivierungsenergie der Reorientierungsbewegung gedeutet werden. Eine Potentialbarriere steht andererseits mit dem Modell einer thermisch aktivierten Bewegung in einem komplexeren Zusammenhang als das Argument einer Exponentialfunktion {98}. Somit ist E_a in Gl. (8.11) als ein Aktivierungsparameter aufzufassen, der die Behinderung der molekularen Rotation charakterisiert, ohne direkt einer Aktivierungsenergie oder einer Rotationsbarriere zu entsprechen {57}. In gleicher Weise ist der präexponentielle Faktor R_{io} lediglich eine phänomenologische Größe ohne unmittelbare physikalische Bedeutung.

Methylbenzol	E_a/kJ mol^{-1}							
	$R_x=R_y=R_z$	$R_x=R_y$	R_z	R_x	$R_y=R_z$	R_x	R_y	R_z
Toluol	10.8±0.3	10.8±0.3	10.8 ±0.3	10.8±0.4	10.8 ±0.3	13.6±2.9	8.85±2.63	12.9±2.1
o-Xylol	12.5±0.5	14.0±0.7	9.60±0.54	16.6±1.1	11.7 ±0.5			
m-Xylol	10.4±0.3	10.6±0.3	8.98±0.43	11.3±0.3	9.89±0.33			
Hemimellitol	13.7±0.5	13.4±0.4	14.4 ±0.7	12.8±0.2	14.0 ±0.6			
Pseudocumol	13.6±0.1	13.9±0.2	13.1 ±0.2	14.6±0.3	13.4 ±0.2	17.0±3.5	12.2 ±2.2	14.5±1.4
Mesitylen	12.7±0.4	12.8±0.4	12.7 ±0.5	12.8±0.4	12.7 ±0.5			
Prehnitol	14.6±0.1	14.6±0.3	14.9 ±1.6	14.6±1.4	14.8 ±0.5			
Isodurol	19.7±0.5	17.9±0.4	23.6 ±1.0	13.8±0.8	21.0 ±0.7	28.7±4.9	8.06±3.40	31.6±4.6

Tab. 8-11. Aktivierungsparameter E_a mit Standardfehlern für die Methylbenzole aus der Arrhenius-Auftragung (8.11).

Die Rotationsdiffusionskonstanten nehmen bei gleicher Temperatur für ein isotropes Bewegungsmodell mit zunehmender Anzahl der Methylgruppen ab. Das geht aus Tabelle 8-12 hervor, in der die Werte für alle Methylbenzole bei 303 K als Beispiel aufgeführt sind. Die Abstufung entspricht - einschließlich der Sonderstellung des Mesitylens - derjenigen, die aus den T_1- und T_1^{dd}-Zeiten der Methinkohlenstoffatome (Abschnitt 8.1) sowie den effektiven Korrelationszeiten (Abschnitt 8.3) ablesbar war. Daraus könnte geschlossen werden, daß die Abnahme der molekularen Rotationsbewegung nicht durch strukturelle Faktoren bedingt ist, sondern nur durch die Zunahme der Trägheitsmomente mit zunehmender Molmasse der Methylbenzole. Diese Schlußfolgerung ist aber offensichtlich nicht zutreffend. Das folgt einmal aus den CHI-Werten und zum anderen aus den Rotationsdiffusionskonstanten für die nichtisotropen Bewegungen, die wegen der besseren Anpassung von theoretischen und experimentellen dipolaren Relaxationszeiten als realistischer anzusehen sind: Die Werte für $R_x=R_y$, R_z, R_x, $R_y=R_z$ weisen keinen Zusammenhang mehr mit der Anzahl der Methylgruppen und damit mit der Molmasse der Methylbenzole auf. Das gleiche gilt auch für die Aktivierungsparameter (Tab. 8-11), die - auch schon für das isotrope Bewegungsmodell - mit zunehmender Molmasse nicht kontinuierlich zunehmen. Das wäre aber für eine allein durch Trägheitseffekte bestimmte molekulare Rotationsbewegung zu erwarten.

Ins einzelne gehende Aussagen über Bedeutung und Einfluß struktureller Faktoren - bezüglich der Moleküle und bezüglich der Flüssigkeiten - sind ohne Kenntnis genauerer Werte für alle drei Rotationsdiffusionskonstanten aller Methylbenzole nicht möglich.

Methylbenzole	$R_i/10^{10}$ rad^2 s^{-1}				
	$R_x=R_y=R_z$	$R_x=R_y$	R_z	R_x	$R_y=R_z$
Toluol	9.52	7.50	15.0	4.79	10.8
o-Xylol	6.79	6.54	7.40	6.14	6.96
m-Xylol	5.00	5.72	2.28	8.53	3.73
p-Xylol	6.55	4.39	12.0	1.65	7.70
Hemimellitol	3.75	3.33	5.31	2.54	4.25
Pseudocumol	3.84	2.88	6.20	1.76	4.31
Mesitylen	2.65	2.65	2.68	2.63	2.67
Prehnitol	2.27	2.25	2.40	2.18	2.32
Isodurol	2.75	2.23	4.28	1.45	3.15

Tab. 8-12. Rotationsdiffusionskonstanten der Methylbenzole für die verschiedenen berechneten Bewegungsmodelle bei 303K.

8.6 Sprungraten

8.6.1 Temperaturabhängigkeit

Die Ergebnisse der Optimierungen für die Sprungraten sind in den Tabellen 7-19a bis 7.27a zusammengestellt. Wie bereits in Abschnitt 7.3 erwähnt, führt die Optimierung mit dem ursprünglichen Sprungmodell (120°-Sprünge zwischen drei Positionen, von denen zwei äquivalent sind) bei den Methylbenzolen nur in den seltensten Fällen zu anderen Ergebnissen als die Optimierung mit einem Sprungmodell bei dem 120°-Sprünge zwischen drei äquivalenten Positionen ($W_1=W_2=W_3$) angenommen werden. In einigen Fällen ergaben sich mit dem ursprünglichen Sprungmodell physikalisch sinnlose Ergebnisse. Der erste Fall ist auf die Äquivalenz der Potentialbarrieren in den Methylbenzolen zurückzuführen. Für den zweiten Fall müßte - möglicherweise zusätzlich - ein flaches Minimum für die zu minimalisierende Funktion vorliegen (Abschnitt 7.3).

Aus den berechneten Sprungraten oder Sprungwahrscheinlichkeiten W läßt sich die Barriere V_o der Methylgruppenrotation über eine Arrhenius-Auftragung nach

$$W = A \exp(-V_o/RT) \qquad (8.12)$$

aus dem Anstieg bestimmen. Dabei ist V_o - entsprechend Abschnitt 8.5.3 - als Aktivierungsparameter aufzufassen, der die Behinderung der internen Methylgruppenrotation charakterisiert, ohne direkt einer Rotationsbarriere oder einer Aktivierungsenergie zu entsprechen.

Bis auf wenige Ausnahmen {56,57,85,135,181} ist bei den bisherigen Arbeiten über Methylgruppenrotationen in verschiedenen Molekülen der Aktivierungsparameter V_o aus den Meßdaten für nur eine Temperatur bestimmt worden {4,11,13,42,78,103,105,106,107,118}. Die Rotationsbarriere wurde in diesem Fall nach

$$W = \frac{3}{2}(kT/I)^{1/2} \exp(-V_o/RT) \qquad (8.13)$$

berechnet {103}. Darin ist der präexponentielle Faktor die Sprungrate eines frei rotierenden Methylfragments mit dem Trägheitsmoment I in der Gasphase. Der Faktor 3/2 gilt für das Modell eines dreifachen Methylsprunges; im Falle einer stochastischen Diffusion fällt der Faktor weg. Mit dem Trägheitsmoment der Methylgruppe um deren C_3-Achse ($I = 5.2 \cdot 10^{-47}$ kg m^2) {100} ergibt sich für eine frei rotierende Methylgruppe (313 K) im dreifachen Methylsprungmodell der präexponentielle Faktor zu $1.3 \cdot 10^{13}$ s^{-1}. Der Aktivierungsparameter berechnet sich dann nach Gl. (8.13) aus der bei der Temperatur T ermittelten Sprungrate W.

In den meisten Literaturfällen wurde die Methylsprungrate W bestimmt, indem eine isotrope molekulare Gesamtbewegung angenommen wurde. Aus der gemessenen dipolaren Relaxationszeit einer starren CH-Gerüstgruppe (oder dem Mittelwert aller derartigen Gruppen) bei einer Temperatur ergab sich die isotrope Rotationsdiffusionskonstante R der Gesamtbewegung mit Gl. (8.3). W wurde anschließend mit Gl. (8.1) berechnet. Auf diese Weise erhielten Lambert und Nienhuis {106} für den Aktivierungsparameter der Methylgruppe des Toluols 2.1 kJ/mol (aus einer Messung bei 300 K). Bei Berücksichtigung einer ellipsoiden molekularen Be-

wegung ($R_x=R_y,R_z$) ergaben sich bei Hamza {78} 3.4 bis 5.5 kJ/mol (aus einer Messung bei 301 K) und bei Lambert et al. {107} 0 kJ/mol (aus einer Messung bei 300 K). Die Unterschiede sind auf die unterschiedlichen experimentellen T_1^{dd}(Me)-Werte zurückzuführen und auf die unterschiedlichen näherungsweisen Methoden, mit denen die zwei Rotationsdiffusionskonstanten des Ellipsoids berücksichtigt wurden.

Bemerkenswert ist, daß sich bei Lambert et al. {106,107} erst bei Berücksichtigung der Bewegungsanisotropie ein Aktivierungsparameter ergibt, der mit der mikrowellenspektroskopisch bestimmten Rotationsbarriere (0.06 kJ/mol) der Methylgruppe des Toluols {100,146} sehr viel besser übereinstimmt. Kalorische Messungen in der kondensierten Phase ergaben einen Wert von 0.8 kJ/mol {189}.

Die Aktivierungsparameter für die Methylgruppen der Methylbenzole wurden zunächst nach Gl. (8.13) mit den optimierten Sprungraten W (Tab. 7-19a bis 7-27a) für alle Temperaturen berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8-13 zusammengefaßt. Für isolierte Methylgruppen und Methylgruppen, die beidseitig von mindestens einer Methylgruppe benachbart sind (Methylgruppentyp 1), ergeben sich geringere Werte als für isolierte orthoständige Methylgruppen und endständige Methylgruppen bei Mehrfachsubstitution an benachbarten Ringkohlenstoffatomen (Methylgruppentyp 2). Wie bei den Relaxationszeiten (Abschnitt 8.1 und 8.2.1) kann also zwischen zwei Methylgruppentypen unterschieden werden.

Eine Berechnung des Aktivierungsparameters mit den Sprungraten, die bei der Optimierung für eine anisotrope molekulare Bewegung erhalten wurden, führt für den Methylgruppentyp 2 zu

-Gruppe	Modell	T/K										
		183	203	223	233	243	253	263	273	283	293	303
luol,	$R_x=R_y=R_z$	6.4	5.7	5.8		6.0		6.2		6.7		7.0
	$R_x=R_y\neq R_z$	3.3	4.3	4.8		5.3		5.7		6.2		6.6
	$R_x\neq R_y=R_z$	3.3	4.3	4.8		5.3		5.7		6.1		6.5
	$R_x\neq R_y\neq R_z$		4.3	4.8		5.4		5.8		6.1		
-Xylol,	$R_x=R_y=R_z$				4.1	4.1		4.1		4.1		4.0
',C8	$R_x=R_y\neq R_z$				1.6	1.8		2.3		2.3		2.3
	$R_x\neq R_y=R_z$				1.6	1.8		2.2		2.3		2.3
-Xylol,	$R_x=R_y=R_z$										6.3	6.3
',C8	$R_x=R_y\neq R_z$										4.6	4.7
	$R_x\neq R_y=R_z$										4.3	4.4
emi-	$R_x=R_y=R_z$						4.8	4.9	4.9	4.8	4.7	4.7
ellitol,	$R_x=R_y\neq R_z$						3.4	3.6	3.7	3.6	3.7	3.7
	$R_x\neq R_y=R_z$						3.4	3.7	3.7	3.6	3.7	3.6
seudo-	$R_x=R_y=R_z$				6.8	6.5		6.1		5.8		5.5
mol,	$R_x=R_y\neq R_z$				2.0	2.3		3.3		3.2		2.9
	$R_x\neq R_y=R_z$				2.2	2.4		3.2		3.2		3.0
	$R_x\neq R_y\neq R_z$				2.5	2.6		3.3		3.3		3.0
sity-	$R_x=R_y=R_z$				5.1	3.9		5.9		6.4		6.9
en,	$R_x=R_y\neq R_z$				5.1	4.7		5.8		6.4		6.9
',C8,C9	$R_x\neq R_y=R_z$				5.1	4.7		5.8		6.4		6.9
	$R_x\neq R_y\neq R_z$				5.1					6.4		
eh-	$R_x=R_y=R_z$								3.1	3.1	3.4	3.4
tol,	$R_x=R_y\neq R_z$								3.0	3.1	3.3	3.4
,C9	$R_x\neq R_y=R_z$								3.0	3.1	3.3	3.4
	$R_x\neq R_y\neq R_z$										3.3	
odurol,	$R_x=R_y=R_z$						5.2	5.0	5.8	5.6	5.9	5.8
	$R_x=R_y\neq R_z$						2.2	3.0	3.4	3.4	3.6	3.7
	$R_x\neq R_y=R_z$						2.2	2.9	3.3	3.4	3.5	3.6
	$R_x\neq R_y\neq R_z$						1.8		3.5		3.6	3.8
ourol,	$R_x=R_y=R_z$						6.2	6.2	6.8	7.1	7.0	7.1
0	$R_x=R_y\neq R_z$						4.7	5.1	5.4	6.1	5.7	6.0
	$R_x\neq R_y=R_z$						4.6	5.1	5.4	6.0	5.6	5.9
	$R_x\neq R_y\neq R_z$						4.5		5.4		5.7	6.0

b. 8-13.

Me-Gruppe	Modell	T/K										
		183	202	223	233	243	253	263	273	283	293	30
o-Xylol, C7,C8	$R_x=R_y=R_z$						8.8	8.6	8.4	8.2	7.6	7.
	$R_x=R_y\neq R_z$						8.7	8.5	8.3	8.1	7.6	7.
	$R_x\neq R_y=R_z$						8.7	8.5	8.3	8.1	7.6	7.
	$R_x\neq R_y\neq R_z$						8.7	8.5	8.4			
Hemi-mellitol, C7,C9	$R_x=R_y=R_z$						9.5	9.4	9.5	9.4	9.3	9.
	$R_x=R_y\neq R_z$						9.6	9.6	9.6	9.6	9.4	9.
	$R_x\neq R_y=R_z$						9.6	9.5	9.6	9.5	9.4	9.
Pseudo-cumol, C7	$R_x=R_y=R_z$				10	10		9.9		9.8		9.
	$R_x=R_y\neq R_z$				9.5	9.5		9.5		9.4		9.
	$R_x\neq R_y=R_z$				9.4	9.5		9.4		9.3		9.
	$R_x\neq R_y\neq R_z$				9.4	9.5		9.4		9.3		9.
Pseudo-cumol, C8	$R_x=R_y=R_z$				9.6	9.4		9.3		9.3		9.
	$R_x=R_y\neq R_z$				9.5	9.4		9.3		9.3		9.
	$R_x\neq R_y=R_z$				9.4	9.3		9.2		9.2		9.
	$R_x\neq R_y\neq R_z$				9.4	9.3		9.2		9.1		9.
Prehnitol, C7,C10	$R_x=R_y=R_z$								11	11	11	11
	$R_x=R_y\neq R_z$								11	11	11	11
	$R_x\neq R_y=R_z$								11	11	11	11
	$R_x\neq R_y\neq R_z$										11	
Iso-durol, C7,C9	$R_x=R_y=R_z$						10	10	11	11	11	11
	$R_x=R_y\neq R_z$						10	11	11	11	11	11
	$R_x\neq R_y=R_z$						10	11	11	11	11	11
	$R_x\neq R_y\neq R_z$						10		11		11	11

Tab. 8-13. Nach Gl. (8.13) berechnete Aktivierungsparameter V_o (in kJ/mo der Methylgruppen in den Methylbenzolen.

keinen signifikanten Veränderungen. Die erhaltenen Werte weichen aber wegen der teilweise stark abweichenden experimentellen dipolaren Relaxationszeiten teilweise stark von den vorliegenden Literaturdaten ab (5.9 kJ/mol für o-Xylol {103}, 6.1 kJ/mol für die Methylgruppen C7 und C9 des Hemimellitols {4}, 6.5 kJ/mol für die Methylgruppen C7 und C9 des Isodurols {4}). Für den Methylgruppentyp 1, bei dem eine freiere Rotation vorliegen sollte, verringern sich zwar die Werte von V_o, ohne sich aber den Erwartungswerten zu nähern (Toluol: 0.06 kJ/mol {100, 146}, 0.8 kJ/mol {189}, 0 kJ/mol {48}; p-Xylol: 1.7 kJ/mol {36}).

Eine zuverlässigere Abschätzung der Aktivierungsparameter ist über die Arrhenius-Auftragung (8.12) möglich. In den Abbildungen 7-1a bis 7-8d sind die Arrhenius-Geraden (8.12) eingezeichnet, die sich mittels einer Ausgleichsrechnung nach der Methode der Summe der kleinsten Fehlerquadrate ergaben. Die sich aus der Ausgleichsrechnung ergebenden Werte für V_o sind mit ihren Standardfehlern in Tabelle 8-14 zusammengefaßt. Bei Toluol wurden die Werte für 183 K und bei Isodurol die Werte für 253 K für die nichtisotropen Bewegungen nicht berücksichtigt, da diese Werte stark von den Arrhenius-Geraden abweichen. Für p-Xylol liegen nur zwei Werte vor, so daß eine Arrhenius-Auftragung nicht möglich ist.

Für die isolierten Methylgruppen in Toluol, m-Xylol und Pseudocumol (Methylgruppentyp 1) ergeben sich für ein isotropes Modell der molekularen Bewegung 3.0, 4.5 und 11 kJ/mol. Bei einer Auswertung der Sprungraten für einen Ellipsoid oder den völlig anisotropen Fall (Toluol, Pseudocumol) ergeben sich die erwarteten Werte von etwa 0 kJ/mol. Beim Hemimellitol nimmt der Aktivierungsparameter für die mittlere Methylgruppe C8

Methylgruppe	V_o/kJ mol^{-1}			
	$R_x=R_y=R_z$	$R_x=R_y\neq R_z$	$R_x\neq R_y=R_z$	$R_x\neq R_y\neq R_z$
Toluol C7	3.04±0.34	-0.28±0.14	-0.14±0.16	-0.44±0.29
m-Xylol C7,C8	4.50±0.17	-0.99±0.79	-0.91±0.81	
Hemimellitol C8	5.67±0.50	2.42±0.63	2.52±0.65	
Pseudocumol C9	11.1 ±0.3	-1.78±2.04	-1.05±1.68	0.16±1.49
Mesitylen C7,C8,C9	-1.96±1.38	-2.10±1.59	-2.10±1.59	
Prehnitol C8,C9	0.10±0.90	-0.32±0.13	-0.32±0.13	
Isodurol C8	1.38±1.61	-1.35±1.03	-1.03±0.99	0.51±0.48
Isodurol C10	0.74±1.33	-0.10±2.48	0.11±2.50	0.48±1.31
o-Xylol C7,C8	15.5 ±0.7	15.1 ±0.7	14.9 ±0.6	
Hemimellitol C7,C9	10.5 ±0.3	10.5 ±0.3	10.6 ±0.3	
Pseudocumol C7	11.4 ±0.3	10.8 ±0.5	10.9 ±0.5	10.9 ±0.5
Pseudocumol C8	10.8 ±0.3	10.7 ±0.2	10.8 ±0.2	10.8 ±0.2
Prehnitol C7,C10	10.7 ±1.2	10.7 ±1.2	10.8 ±1.2	
Isodurol C7,C9	6.09±0.44	6.03±0.48	6.63±0.46	5.21±0.69

Tab. 8-14. Aktivierungsparameter V_o mit Standardfehlern für die Methylgruppen in den Methylbenzolen aus der Arrhenius-Auftragung (8.12).

(Methylgruppentyp 1) beim Übergang von der isotropen zur ellipsoiden molekularen Bewegung ebenfalls ab. Im Falle des Mesitylens und Prehnitols (mit weitgehend isotroper molekularer Bewegung; s. Abschnitt 8.5.1) unterscheiden sich die Ergebnisse für ein isotropes und ellipsoides Bewegungsmodell überhaupt nicht. Beim Isodurol sind die Aktivierungsparameter für den Methylgruppentyp 1 (isolierte Methylgruppe C10 und die von zwei Methylgruppen, C7 und C9, benachbarte Methylgruppe C8) für die isotrope molekulare Bewegung sehr gering (0.7 und 1.4 kJ/mol), allerdings auch so fehlerhaft, daß die Abnahme der Aktivierungsparameter für die ellipsoide molekulare Bewegung nicht signifikant ist.

Alle Ergebnisse für den Methylgruppentyp 1 der Methylbenzole entsprechen daher bei Berücksichtigung der Bewegungsanisotropie der Erwartung: Für isolierte Methylgruppen ist wegen der auftretenden sechsfachen Energiebarrieren eine frei Rotation zu erwarten {4,103}. Für Methylgruppen, die beidseitig von mindestens einer Methylgruppe benachbart sind, existieren zwei äquivalente Konformationen mit jeweils dreifacher Energiebarriere, so daß insgesamt eine sechsfache Barriere resultiert und damit eine freiere Rotation als für die beiden äußeren Methylgruppen mit dreifachen Energiebarrieren {5}.

Wegen dieser dreifachen Energiebarrieren der Methylgruppen des Typs 2 sollten deren Rotationen behinderter sein als die Rotationen der Methylgruppen des Typs 1. Übereinstimmend ergeben sich für die Aktivierungsparameter isolierter orthoständiger Methylgruppen und endständiger Methylgruppen bei Mehrfachsubstitution an benachbarten Methylgruppen Werte zwischen 6 und

15 kJ/mol. Die Werte bleiben bei allen Bewegungsmodellen nahezu unverändert, stimmen aber - abgesehen vom Isodurol - nur größenordnungsmäßig mit den Werten überein, die mit anderen Methoden gefunden wurden (etwa 8.4 kJ/mol für o-Xylol aus IR-Spektren {60} und mit einigen anderen Methoden {33,81,89, 103,141,147,151,162,189}; etwa 6.3 kJ/mol für die Methylgruppen C7 und C9 in Hemimellitol und Isodurol {187}).

Die Ergebnisse der temperaturabhängigen Auswertungen der Sprungraten zeigen also zweierlei:

1. Die üblicherweise benutzte isotrope Näherung der molekularen Bewegung ist unzureichend und kann bei den Methylbenzolen für isolierte Methylgruppen und Methylgruppen, die beidseitig von mindestens einer Methylgruppe benachbart sind, nicht vorhandene Rotationsbehinderungen vortäuschen. Ausgenommen sind solche Moleküle (Mesitylen und Prehnitol), bei denen keine Anisotropie der molekularen Bewegung auftritt oder aus den experimentellen Werten berechenbar ist.

2. Die Werte der Aktivierungsparameter für behindert rotierende Methylgruppen der Methylbenzole sind unabhängig von dem benutzten Modell der molekularen Bewegung.

8.6.2 CHI-Test

Der CHI-Test (Abschnitt 8.5.2) kann ebenfalls benutzt werden, um zu prüfen, ob die Rotationsdiffusion als Modell für die interne Rotation zutreffend ist. Wenn das hier benutzte 120°-Sprungmodell gültig ist, müßte die durchschnittliche Zeit 1/W zwischen den 120°-Sprüngen groß im Vergleich zu der Zeit sein, die eine Methylgruppe als freier Rotator benötigt, um sich um 120° zu drehen. Es müßte also gelten

$$\chi_W = \frac{1}{W} \Big/ \frac{2\pi}{3}(I/kT)^{1/2} \gg 1. \qquad (8.14)$$

Mit dem Trägheitsmoment der Methylgruppe um deren C_3-Achse ($5.3 \cdot 10^{-47}$ kg m^2) und den Sprungraten W für die verschiedenen Modelle der molekularen Bewegung lassen sich die Werte von χ_W für alle Methylgruppen der Methylbenzole berechnen. Die Werte sind in den Tabellen 8-15, 8-16 und 8-17 zusammengestellt.

Für isolierte Methylgruppen und Methylgruppen, die beidseitig von mindestens einer Methylgruppe benachbart sind, also für frei rotierende Methylgruppen, liegen die berechneten χ_W-Werte für die isotrope Modell der molekularen Bewegung auch bei kleinen Temperaturen um 5 oder sind kleiner als 5 (abgesehen von dem Wert bei 183 K für Toluol, s. aber Abschnitt 8.5.1). Für das realistischere Modell der anisotropen Bewegung sinken die Werte (ausgenommen Mesitylen und Prehnitol, bei denen keine Anisotropie der molekularen Bewegung auftritt). Daher sind Trägheitseffekte mitbestimmend (χ_W=3 bis 5, wie bei den Methylgruppen des Toluols, des Mesitylens und der Methylgruppe C10 des Isodurols) oder dominierend (χ_W< 3, alle übrigen Methylgruppen des Typs 1). Schon bei geringen Temperaturen wird

	T/K										
Methylgruppe	183	203	223	233	243	253	263	273	283	293	303
Touol, C7	17	7.7	6.5		5.6		5.2		5.3		5.2
m-Xylol, C7,C8				2.4	2.3		2.0		1.7		1.6
p-Xylol, C7,C8										4.3	4.0
Hemimellitol, C8						2.9	2.9	2.7	2.4	2.2	2.1
Pseudocumol, C9				9.7	7.6		5.0		3.8		2.9
Mesitylen, C7,C8,C9				4.0	3.1		4.5		4.7		5.0
Prehnitol, C8,C9								1.2	1.2	1.3	1.3
Isodurol, C8						3.6	3.1	4.0	3.5	3.7	3.2
Isodurol, C10						5.6	5.2	6.1	6.5	5.7	5.5
o-Xylol, C7,C8						19	15	13	10	7.4	6.6
Hemimellitol, C7,C9						28	23	20	17	15	13
Pseudocumol, C7				49	41		28		20		14
Pseudocumol, C8				40	31		22		17		12
Prehnitol, C7,C10								42	34	30	28
Isodurol, C7,C9						38	37	34	30	29	26

Tab. 8-15. CHI-Werte (χ_W) für die Methylgruppen der Methylbenzole im Falle einer isotropen Gesamtbewegung ($R_x=R_y=R_z$).

Methylgruppe	T/K										
	183	203	223	233	243	253	263	273	283	293	303
Toluol, C7	2.2	3.4	3.8		4.0		4.1		4.3		4.4
m-Xylol, C7,C8				0.7	0.7		0.9		0.8		0.8
p-Xylol, C7,C8									2.2		2.1
Hemimellitol, C8						1.5	1.6	1.6	1.5	1.5	1.4
Pseudocumol, C9				0.8	0.9		1.4		1.2		1.1
Mesitylen, C7,C8,C9				4.0	2.9		4.4		4.7		5.0
Prehnitol, C8,C9								1.2	1.2	1.2	1.3
Isodurol, C8						0.9	1.2	1.4	1.4	1.4	1.4
Isodurol, C10						2.7	3.2	3.4	4.2	3.3	3.5
o-Xylol, C7,C8						19	15	12	10	7.3	6.5
Hemimellitol, C7,C9						29	24	21	18	15	14
Pseudocumol, C7				39	33		24		17		12
Pseudocumol, C8				39	31		21		16		12
Prehnitol, C7,C10								43	34	30	28
Isodurol, C7,C9						39	38	35	31	30	27

Tab. 8-16. CHI-Werte (χ_W) für die Methylgruppen der Methylbenzole im Falle einer ellipsoiden Gesamtbewegung ($R_x=R_y\neq R_z$).

	T / K										
Methylgruppe	183	203	223	233	243	253	263	273	283	293	303
Toluol, C7	2.2	3.4	3.8		4.0		4.1		4.2		4.3
m-Xylol, C7,C8				0.6	0.7		0.9		0.8		0.8
p-Xylol, C7,C8										1.9	1.9
Hemimellitol, C8						1.5	1.6	1.6	1.5	1.5	1.4
Pseudocumol, C9				0.9	1.0		1.3		1.2		1.1
Mesitylen, C7,C8,C9				4.0	2.9		4.4		4.7		5.0
Prehnitol, C8,C9								1.2	1.2	1.2	1.3
Isodurol, C8						0.8	1.2	1.4	1.3	1.3	1.4
Isodurol, C10						2.7	3.2	3.3	4.1	3.2	3.5
o-Xylol, C7,C8						18	15	12	9.8	7.3	6.5
Hemimellitol, C7,C9						29	24	21	18	15	14
Pseudocumol, C7				37	32		23		16		12
Pseudocumol, C8				36	23		20		15		12
Prehnitol, C7,C10								42	34	30	28
Isodurol, C7,C9						39	37	34	30	29	26

Tab. 8-17. CHI-Werte (χ_R) für die Methylgruppen der Methylbenzole im Falle einer ellipsoiden Gesamtbewegung ($R_x \neq R_y \neq R_z$).

die interne Rotation dieser Methylgruppen durch das Rotationsdiffusionsmodell nicht mehr angemessen beschrieben: Die Rotation erfolgt nicht um kleine sondern um sehr große Winkelschritte.

Das läßt sich auch auf andere Weise zeigen: Mit der durchschnittlichen Winkelgeschwindigkeit der Rotation eines klassichen starren Rotators, $\omega = (kT/I)^{1/2}$, ergibt sich für eine Methylgruppe (mit dem Trägheitsmoment $5.3 \cdot 10^{-47}$ kg m^2 um die C_3-Achse) für 303 K $\omega = 8.9 \cdot 10^{12}$ rad s^{-1}. Die erforderliche Zeit für eine ungehinderte Rotation um einen Winkel von 120° beträgt dann $2.4 \cdot 10^{-13}$ s. In Tabelle 8-18 sind die durchschnittlichen Zeiten 1/W zwischen den 120°-Sprüngen für alle Methylgruppen der Methylbenzole bei 303 K und den verschiedenen Modellen der molekularen Bewegung zusammengestellt. Die Tabelle enthält zusätzlich den Faktor f, der angibt, wievielmal länger die Zeit zwischen zwei 120°-Sprüngen ist als die Zeit, die für eine ungehinderte Rotation eines starren Rotators um einen Winkel von 120° erforderlich ist.

Entsprechend der χ_W-Werte nehmen die Faktoren f beim Übergang vom isotropen Modell zum anisotropen Modell der molekularen Bewegung ab. Für die Methylgruppen des Toluols, Mesitylens und der Methylgruppe C10 des Isodurols unterscheiden sich die Zeiten nur um den Faktor 3 bis 5. Für die übrigen Methylgruppen des Typs 1 sind die Faktoren kleiner und betragen beim m-Xylol sogar nur 0.8. Die interne Rotation ist also durch sehr große Winkelschritte charakterisiert, die durchschnittliche Zeit zwischen den 120°-Sprüngen ist nicht sehr viel größer oder sogar kleiner (m-Xylol) als die erforderliche Zeit für eine ungehinderte Rotation eines starren Rotators um einen Winkel von 120°.

	$R_x=R_y=R_z$		$R_x=R_y\neq R_z$		$R_x\neq R_y\neq R_z$	
Methylgruppe	W^{-1}/s	f	W^{-1}/s	f	W^{-1}/s	f
Toluol, C7	$1.2\cdot10^{-12}$	5.0	$1.0\cdot10^{-12}$	4.2	$1.0\cdot10^{-12}$	4.2
m-Xylol, C7,C8	$3.8\cdot10^{-13}$	1.6	$1.9\cdot10^{-13}$	0.8	$1.9\cdot10^{-13}$	0.8
p-Xylol, C7,C8	$9.5\cdot10^{-13}$	4.0	$5.0\cdot10^{-13}$	2.1	$4.4\cdot10^{-13}$	2.1
Hemimellitol, C8	$4.9\cdot10^{-13}$	2.0	$3.3\cdot10^{-13}$	1.4	$3.3\cdot10^{-13}$	1.4
Pseudocumol, C9	$6.7\cdot10^{-13}$	2.8	$2.5\cdot10^{-13}$	1.0	$2.5\cdot10^{-13}$	1.0
Mesitylen, C7,C8,C9	$1.2\cdot10^{-12}$	5.0	$1.2\cdot10^{-12}$	4.9	$1.2\cdot10^{-12}$	4.9
Prehnitol, C8,C9	$3.0\cdot10^{-13}$	1.3	$2.9\cdot10^{-13}$	1.2	$2.9\cdot10^{-13}$	1.2
Isodurol, C8	$7.6\cdot10^{-13}$	3.2	$3.4\cdot10^{-13}$	1.4	$3.3\cdot10^{-13}$	1.4
Isodurol, C10	$1.3\cdot10^{-12}$	5.4	$8.3\cdot10^{-13}$	3.5	$8.1\cdot10^{-13}$	3.4
o-Xylol, C7,C8	$1.5\cdot10^{-12}$	6.3	$1.5\cdot10^{-12}$	6.3	$1.5\cdot10^{-12}$	6.3
Hemimellitol, C7,C9	$3.2\cdot10^{-12}$	13	$3.3\cdot10^{-12}$	14	$3.3\cdot10^{-12}$	14
Pseudocumol, C7	$3.4\cdot10^{-12}$	14	$2.8\cdot10^{-12}$	12	$2.7\cdot10^{-12}$	11
Pseudocumol, C8	$2.9\cdot10^{-12}$	12	$2.9\cdot10^{-12}$	12	$2.7\cdot10^{-12}$	11
Prehnitol, C7,C10	$6.5\cdot10^{-12}$	27	$6.6\cdot10^{-12}$	28	$6.6\cdot10^{-12}$	28
Isodurol, C7,C9	$6.2\cdot10^{-12}$	26	$6.4\cdot10^{-12}$	27	$6.1\cdot10^{-12}$	25

Tab. 8-18. Durchschnittliche Zeit (W^{-1}/s) zwischen den 120°-Sprüngen für die Methylgruppen der Methylbenzole bei 303 K und die verschiedenen Modelle der molekularen Bewegung ($R_x=R_y=R_z$, $R_x=R_y\neq R_z$, $R_x\neq R_y\neq R_z$). Der Faktor f gibt an, wievielmal länger die Zeit zwischen zwei 120°-Sprüngen ist als die Zeit, die für eine ungehinderte Rotation um einen Winkel von 120° erforderlich ist.

Anders ist die Situation für die Methylgruppen des Typs 2, bei denen aufgrund der Größe des Aktivierungsparameters auf eine behinderte Rotation geschlossen werden muß. Die χ_W-Werte und die Faktoren f sind erheblich größer als 5. In diesen Fällen ist die interne Rotation durch kleine Winkelschritte charakterisiert, das Rotationsdiffusionsmodell also gültig. In allen Fällen nehmen außerdem die χ_W-Werte mit der Temperatur ab, ohne sich aber dem Grenzbereich zu nähern, in dem Trägheitseffekte mitbestimmend werden. Dabei kann deutlich zwischen endständigen Methylgruppen bei Mehrfachsubstitution an benachbarten Kohlenstoffatomen und isolierten orthoständigen Methylgruppen unterschieden werden. Für die erste Gruppe sinkt der χ_W-Wert von der Temperatur kurz oberhalb des Schmelzpunktes bis 303 K auf etwa die Hälfte und für die isolierten orthoständigen Methylgruppen auf etwa ein Drittel, so daß mit zunehmender Temperatur die interne Rotation um zunehmend größere Winkelschritte erfolgt. Da beim o-Xylol der χ_W-Wert für 253 K kurz unterhalb 20 liegt, ergibt sich für 303 K ein Wert unter 7 und die interne Rotation nähert sich dem Grenzbereich, in dem Trägheitseffekte mitbestimmend werden. Oberhalb 303 K wird daher das Rotationsdiffusionsmodell für die interne Methylgruppenrotation der Methylgruppen des o-Xylols fragwürdig.

8.6.3 Kreuzkorrelation

Bisher wurde davon ausgegangen, daß in protonenentkoppelten Methylgruppen der Effekt der Kreuzkorrelation auf den NOE-Faktor vernachlässigbar ist (Abschnitt 3.3). Die Kreuzkorrelation der Kernspins kann insbesondere bei den Protonen einer Methylgruppe auftreten und einen nichtexponentiellen Abfall bei der üblichen grafischen Auftragung zur Ermittlung der Spin-Gitter-Relaxationszeiten ergeben {43}. Verursacht wird dieser Effekt dadurch, daß die Dublett- und Quartett-Magnetisierung der Methylgruppen mit verschiedenen Relaxationszeiten abfallen und zu zwei sich überlagernden exponentiellen Zeitverläufen führen kann. Die Kreuzkorrelation kann auch bei der Messung protonenentkoppelter ^{13}C-Spin-Gitter-Relaxationszeiten von Methylgruppen auftreten {178,179,180}. Es ist aber gezeigt worden {30,31,178}, daß Kreuzkorrelationseffekte für die Methylkohlenstoffrelaxation zu vernachlässigen sind, wenn $W/R_i < 20$, d. h. solange die interne Rotationsdiffusion nicht mehr als zwanzigmal größer ist als die molekulare Rotationsdiffusion bezüglich der i-Achse.

In Tabelle 8-19 ist der Quotient W/R_i für die verschiedenen Modelle der molekularen Bewegung angegeben. Dabei zeigt sich, daß im Gegensatz zu den behindert rotierenden Methylgruppen für die unbehindert rotierenden Methylgruppen Kreuzkorrelationen nicht zu vernachlässigen sind. Wird die Bewegungsanisotropie berücksichtigt, so ergeben sich größere Werte des Quotienten bezüglich einzelner molekularer Rotationsachsen. Dadurch wird für p-Xylol erkennbar, daß im Gegensatz zum Ergebnis für das isotrope Bewegungsmodell ($W/R_i < 20$, Kreuzkorrelationen vernachlässigbar) Kreuzkorrelationen tatsächlich nicht vernachlässig-

bar sind. Die Beschränkung auf das isotrope Bewegungsmodell verfälscht somit die Abschätzungen über den Einfluß der Kreuzkorrelation.

Mit zunehmender Temperatur nehmen die Werte des Quotienten W/R_i - abgesehen vom o-Xylol - ab, die Kreuzkorrelationseffekte werden also weniger bedeutsam. Als einzige der unbehindert rotierenden Methylgruppen vermindern sich dabei die W/R_i-Werte für die Methylgruppe des Toluols bei den höheren Temperaturen so weit, daß die Kreuzkorrelationseffekte vernachlässigbar werden.

Me-Gruppe	T/K	Modell							
		$R_x=R_y=R_z$	$R_x=R_y$	R_z	R_x	$R_y=R_z$	R_x	R_y	R_z
Toluol,	183	45	487	202	898	295			
C7	203	39	111	56	177	78	177	78	77
	223	26	56	27	92	38	51	62	25
	243	19	33	17	52	24	22	56	12
	263	14	22	11	34	16	16	30	8.7
	283	10	17	8.0	28	12	19	15	8.9
	303	8.6	13	6.4	21	9.2			
m-Xylol,	233	109	354	705	265	497			
C7,C8	243	90	258	560	182	364			
	263	72	145	321	103	212			
	283	62	111	253	78	165			
	303	53	90	226	61	140			
p-Xylol,	293	18	53	21	142	36			
C7,C8	303	16	46	17	138	30			
Hemi-	253	106	224	154	278	186			
mellitol,	263	79	158	102	203	126			
C8	273	69	132	83	174	104			
	283	65	120	76	158	95			
	293	57	100	63	131	79			
	303	54	91	57	120	72			
Pseudo-	233	51	863	366	1384	490	1780	332	524
cumol,	243	52	567	252	921	350	1528	213	424
C9	263	46	225	104	380	153	1067	80	228
	283	42	173	81	276	114	427	82	144
	303	39	140	65	226	92	255	84	100

Tab. 8-19a.

Me-Gruppe	T/K	Modell							
		$R_x=R_y=R_z$	$R_x=R_y$	R_z	R_x	$R_y=R_z$	R_x	R_y	R_z
Mesity-	233	165	165	165	165	165	165	165	165
len,	243	151	159	154	162	156			
C7,C8,C9	263	69	70	69	72	70			
	283	45	50	45	45	45	44	46	44
	303	32	32	32	32	32			
Preh-	273	273	292	267	307	280			
nitol,	283	228	227	229	226	227			
C8,C9	293	175	185	165	196	176	55	3.2	64
	303	147	151	142	156	147			
Isodurol,	253	182	823	621	1002	742	2011	544	1332
C8	263	154	431	332	509	383			
	273	81	270	165	375	214	227	313	142
	283	71	213	128	302	168			
	293	53	170	87	277	125	144	145	76
	303	48	132	69	212	97	106	161	58
Isodurol,	253	116	261	197	310	229	565	153	374
C10	263	91	161	124	168	142			
	273	52	111	68	153	88	94	130	59
	283	38	70	42	97	54			
	293	34	72	37	115	52	62	83	25
	303	28	54	28	85	39	44	66	24

Tab. 8-19a. Wert des Quotienten W/R_i für die unbehindert rotierenden Methylgruppen der Methylbenzole für die verschiedenen Modelle der molekularen Bewegung.

Me-Gruppe	T/K	Modell							
		$R_x=R_y=R_z$	$R_x=R_y$	R_z	R_x	$R_y=R_z$	R_x	R_y	R_z
o-Xylol,	253	7.8	9.2	6.1	12	7.6	39	2.8	15
C7,C8	263	7.8	9.2	6.2	12	7.7	32	3.3	15
	273	8.0	9.3	6.4	12	7.8	43	2.4	16
	283	8.7	9.7	7.4	11	8.6			
	293	9.3	9.7	8.7	10	9.2			
	303	9.5	10	8.8	11	9.4			
Hemi-	253	11	12	8.0	15	9.7			
mellitol,	263	11	11	6.8	14	8.6			
C7,C9	273	9.1	9.7	6.1	13	7.8			
	283	9.1	9.7	6.1	13	7.8			
	293	8.9	9.5	6.0	13	7.6			
	303	8.4	9.0	5.6	12	7.2			
Pseudo-	233	10	18	7.5	33	11	49	9.1	14
cumol,	243	9.2	15	6.9	27	10	52	7.2	14
C7	263	8.1	13	6.0	22	9.0	66	4.9	14
	283	7.9	12	5.8	21	8.7	34	6.5	11
	303	7.7	12	5.7	21	8.5	24	7.8	9.3
Pseudo-	233	12	17	7.4	32	11	49	9.1	14
cumol,	243	12	17	7.4	30	11	56	7.8	16
C8	263	11	15	6.7	25	10	74	5.5	16
	283	9.6	13	6.1	22	9.2	36	6.9	12
	303	8.9	12	5.6	21	8.5	24	7.8	9.2

Tab. 8-19b.

Me-Gruppe	T/K	Modell							
		$R_x=R_y=R_z$	$R_x=R_y$	R_z	R_x	$R_y=R_z$	R_x	R_y	R_z
Preh-	273	8.1	8.0	7.3	8.5	7.7			
nitol,	283	7.9	7.9	7.9	7.8	7.9			
C7,C10	293	7.5	7.5	6.7	8.0	7.2			
	303	6.7	6.7	6.3	7.0	6.6			
Iso-	253	17	18	14	21	16	37	10	25
durol,	263	13	14	11	16	12			
C7,C9	273	9.4	11	6.5	15	8.4	9.0	12	5.6
	283	8.3	9.4	5.6	13	7.4			
	293	6.6	7.8	4.0	13	7.4			
	303	5.9	7.0	3.7	11	5.2	5.6	8.4	3.0

Tab. 8-19b. Wert des Quotienten W/R_i für die behindert rotierenden Methylgruppen der Methylbenzole für die verschiedenen Modelle der molekularen Bewegung.

9 Systematische Fehler

9.1 Modell der internen Rotation

Im theoretischen Ansatz (Abschnitt 5) wurde angenommen, daß die interne Rotation unabhängig von der molekularen Gesamtbewegung erfolgt. Die ähnlichen Ergebnisse für gleiche Methylgruppentypen (Abschnitt 8.6) scheinen diesen theoretischen Ansatz zu bestätigen. (Auf die eingeschränkte Gültigkeit des Rotationsdiffusionsmodells für die molekulare Gesamtbewegung des Toluols und der Xylole bei höheren Temperaturen wurde schon in Abschnitt 8.5.2 hingewiesen.) Offen bleibt die Frage, welches Modell für die Methylgruppenrotation zutreffend ist.

Ein Sprungmodell mit Sprüngen zwischen nichtäquivalenten Positionen, von denen zwei äquivalent sind, ist für die hier untersuchten Methylbenzole offenbar zu weitgehend. Die Minimumsuche führt nur zum Ergebnis, wenn die drei unterschiedlichen Sprungraten W_0, W_1 und W_2 gleichgesetzt und das Modell zum Sprungmodell mit 120°-Sprüngen zwischen drei äquivalenten Positionen vereinfacht wird.

Die bisherigen Untersuchungen mit den zwei in der Literatur diskutierten stochastischen Modellen der internen Rotation (stochastisches Diffusionsmodell und Sprungmodell mit 120°-Sprüngen; Abschnitt 5.1) führten in den Fällen, in denen Berechnungen mit beiden Modellen durchgeführt wurden {11,25,97, 106}, zu keinen signifikanten Unterschieden. Die Differenzen lagen in der Größenördnung der experimentellen Fehler. Die Ergebnisse könnten allerdings erheblich verfälscht sein, da nicht in allen Fällen die Anisotropie der molekularen Bewegung berücksichtigt wurde (s. Abschnitt 8.6.1). Als Grenzwert, oberhalb

dessen das Sprungmodell und unterhalb dessen das stochastische Diffusionsmodell zu bevorzugen ist, haben Blunt und Stothers {25} 6 kJ/mol für den Aktivierungsparameter angenommen. Grundsätzlich ist das Sprungmodell dann als geeignet anzusehen, wenn die Energiebarrieren der internen Rotation groß im Vergleich zur thermischen Energie kT sind {85}. Nach Axelson und Holloway {11} ergeben sich die zuverlässigsten Werte mit dem Sprungmodell, wenn die Aktivierungsparameter zwischen 8 und 25 kJ/mol (10 bis 15 % Fehler) liegen. Demnach sind die hier ermittelten Aktivierungsparameter für die behindert rotierenden Methylgruppen in den Methylbenzolen frei von systematischen Fehlern durch ein unzutreffendes Modell für die interne Rotation, zumal in dieser Arbeit auch die Bewegungsanisotropie berücksichtigt wurde und nach Abschnitt 8.6.3 Kreuzkorrelationseffekte vernachlässigbar sind.

Die isolierten Methylgruppen und die beidseitig von mindestens einer Methylgruppe benachbarten Methylgruppen rotieren in den Methylbenzolen, wie die Ergebnisse in Abschnitt 8.6.1 zeigen, unbehindert innerhalb der experimentellen Fehlergrenze. Dies bedeutet, in Verbindung mit den kleinen CHI-Werten (Abschnitt 8.6.2), daß die stochastischen Modelle überhaupt nicht mehr anwendbar sind, da Trägheitseffekte bedeutsam oder dominierend werden.

In den Fällen, in denen die Rotation nicht völlig unbehindert ist, könnte das Langevin-Modell ein geeignetes Modell sein. Dies Modell wurde zuerst von Steele {159} für molekulare Reorientierungen benutzt und von Woessner und Snowden {85} auf die interne Rotation in Toluol-d_8 angewandt. Das Langevin-Modell läßt

Rotationen um große Winkelschritte zu und enthält die Rotationsdiffusion - mit Rotationen um kleine Winkelschritte - als Grenzfall. Es ist schwieriger zu berechnen als die stochastischen Modelle. Woessner und Snowden {85} haben eine Näherungsformel für einen axialsymmetrischen Ellipsoid berechnet, bei dem die interne Rotationsachse mit der Symmetrieachse des Ellipsoids zusammenfällt. Bei Anwendung des Modells ließ sich die ralative Bedeutung von Reibungs- und Trägheitseffekten abschätzen. Eine theoretische Formulierung der internen Rotation mit dem Langevin-Modell im Falle einer anisotropen molekularen Gesamtbewegung (mit beliebiger Orientierung der internen Rotationsachse) scheint zwar für die weniger behindert rotierenden Methylgruppen der hier untersuchten Methylbenzole notwendig, ist aber erst sinnvoll, wenn die experimentellen Fehler für die dipolaren Relaxationszeiten durch Verbesserung der Meßtechnik vermindert werden können.

Die Barrieren von annähernd unbehindert rotierenden und einem freien Rotator nahekommenden Methylgruppen können nicht mehr über dipolare Relaxationszeiten ermittelt werden. Ladner et al. {105} haben als Abgrenzungskriterium den Quotienten $\sigma = (W+R_1)/R_1$ eingeführt. Mit zunehmender Größe von σ wird die dipolare Relaxationsrate eine zunehmend unempfindlichere Sonde für die Behinderung der internen Rotation: Wenn die interne Methylgruppenrotation sehr viel schneller erfolgt als die molekulare Gesamtbewegung, mittelt sich der Einfluß der internen Rotation heraus und im σ-Wert ist keine zuverlässige Information mehr über die interne Rotation enthalten. Dies ist eine direkte Konsequenz der Tatsache, daß im "extreme narrowing"-

Grenzfall die Rotationsdiffusionskonstante am empfindlichsten auf die langsamste der Bewegungen reagiert, die zu einer Reorientierung der wechselwirkenden Spins führt.

Nach Ladner et al. {105} werden für $\sigma>20$ die Informationen über die internen Rotationen unzuverlässig. Aus den Werten von $\sigma-1 = W/R_i$ in Tabelle 8-19 ist zu entnehmen, daß der kritische σ-Wert für alle isolierten Methylgruppen (Ausnahme: Toluol bei höheren Temperaturen) und für diejenigen Methylgruppen, die beidseitig von mindestens einer Methylgruppe benachbart sind, überschritten wird. Quantitative Angaben über unbehindert oder annähernd unbehindert rotierende Methylgruppen der Methylbenzole sind daher bei der Auswertung von dipolaren Relaxationszeiten mit dem Rotationsdiffusionsmodell nicht zu gewinnen.

Andererseits nehmen im Falle großer σ-Werte die Kreuzkorrelationseffekte zu (Abschnitt 8.6.3) und es wird prinzipiell möglich, Informationen über interne Bewegungen aus Multiplett-Relaxationseffekten zu erhalten {177}.

9.2 Molekülgeometrien

9.2.1 CH-Abstände

In Abschnitt 6.1 wurde schon darauf hingewiesen, daß die CH-Abstände bei der Berechnung der Rotationsdiffusionskonstanten und Sprungraten eine wesentliche Rolle spielen.

In einigen Fällen [25,106,142] wurde versucht, systematische Fehler im Absolutwert der CH-Abstände dadurch zu beseitigen, daß der Ausdruck (8.1) für das Methylkohlenstoffatom durch den Ausdruck (8.3) für ein CH-Kohlenstoffatom im starren Molekülgerüst dividiert wurde. Dadurch wird der CH-Abstand eliminiert. Dies Verfahren ist nur bei isotroper molekularer Gesamtbewegung möglich und wenn die CH-Abstände bei der internen Rotation konstant bleiben. Ferner müssen die CH-Abstände im Molekülgerüst von gleicher Länge sein wie die CH-Abstände in der Methylgruppe. Das Verfahren ist damit für die Methylbenzole nicht benutzbar: Erstens ist - wie sich gezeigt hat - das isotrope Modell der molekularen Bewegung unzureichend und zweitens sind die CH-Abstände in den Methylgruppen nach den Ergebnissen der Geometrieoptimierung um etwa 2 % länger.

Um eine quantitative Vorstellung von dem Einfluß der CH-Abstände auf die Relaxationsraten zu erhalten, wurden zunächst die prozentualen Beiträge zu den Relaxationsraten für die drei Typen von Kohlenstoffatomen (Methinkohlenstoffatom, quartäres Kohlenstoffatom, Methylkohlenstoffatom) durch die verschiedenen Wasserstoffatome in den Methylbenzolen ermittelt. Dazu wurden die mit den optimierten Rotationsdiffusionskonstanten und Sprungraten berechneten theoretischen Beiträge $1/T_1^c$, $1/T_1^v$ und $1/T_1^k$ (Abschnitt 6.1) der einzelnen CH-Wechselwirkungen für jedes

Methylbenzol für die jeweils tiefste und höchste Temperatur und jeweils ein anisotropes Bewegungsmodell benutzt. In den Tabellen 9-1 bis 9-3 sind die Abstandsbereiche und die prozentualen Bereiche der Beiträge zu den Relaxationsraten für alle Positionsarten der Wasserstoffatome bezüglich der drei relaxierenden Kohlenstoffatomtypen zusammengestellt.

Aus den Tabellen 9-1 und 9-3 ist zu entnehmen, daß die Methinkohlenstoffatome und Methylkohlenstoffatome hauptsächlich (95 bis 99 %) durch die direkt gebundenen Wasserstoffatome (CH-Abstand: 109 und 111 pm) relaxieren. Die orthoständigen Wasserstoffatome (CH-Abstand: 214 bis 277 pm) leisten einen Beitrag von 0.6 bis 2.4 % und die orthoständigen Methylgruppen (CH-Abstand: 264 bis 410 pm) nur noch einen Beitrag von 0.4 bis 1.8 %. Der relativ hohe Beitrag der Methylgruppen ist dabei durch die dreifache Anzahl der Wasserstoffatome in der Methylgruppe bedingt.

Im Falle der quartären Kohlenstoffatome ist wegen keiner direkt gebundenen Wasserstoffatome der Beitrag der weiter entfernten Wasserstoffatome wesentlich höher. Die orthoständigen Methylgruppen (CH-Abstand: 270 bis 346 pm) leisten noch eine Beitrag von 8 bis 15 %. Für die ortho-Wasserstoffatome (CH-Abstand: 216 bis 218 pm) ergibt sich ein Beitrag von 21 bis 37 %, für die von den quartären Kohlenstoffatomen annähernd gleich weit entfernten Methylwasserstoffatomen (CH-Abstand: 217 bis 219 pm) dagegen nur 13 bis 32 % pro Wasserstoffatom. Dies ist auf die im Vergleich zur molekularen Rotation schnellere interne Rotation zurückzuführen. Dadurch nehmen die Korrelationszeiten und die Relaxationswechselwirkungen zwischen dem relaxierenden quartären Kohlenstoffatom und den Methylwasserstoffatomen

	CH	o-H	o-CH_3	m-H	p-H	m-CH_3	p-CH_3
r/pm	109	214-217	264-342	340-343	387-390	401-460	480-490
$(T_1^{dd})^{-1}$/%	94.9-98.8	1.09-2.43	0.42-0.78	0.09-0.13	0.05	0.06-0.09	0.03

Tab. 9-1. Methinkohlenstoffatome

	o-H	C-CH_3	o-CH_3	m-H	p-H	m-CH_3	p-CH_3
r/pm	216-218	217-219	270-346	342-345	391-393	403-463	485-493
$(T_1^{dd})^{-1}$/%	21.1-36.8	38.3-69.6	8.10-14.6	1.62-3.16	0.82-1.47	1.11-1.68	0.60-1.05

Tab. 9-2. Quartäre Kohlenstoffatome

	CH_3	o-H	o-CH_3	m-H	p-H	m-CH_3	p-CH_3
r/pm	111	265-277	265-410	463-476	541-545	500-600	630-642
$(T_1^{dd})^{-1}$/%	96.4-98.9	0.57-1.60	0.51-1.77	0.02-0.06	0.01-0.03	0.03-0.06	0.00-0.03

Tab. 9-3. Methylkohlenstoffatome

Tab. 9-1 bis 9-3. Prozentuale Beiträge zu den Relaxationsraten $1/T_1^{dd}$ der Kohlenstoffatome (Methin-, quartäres und Methylkohlenstoffatom) in den Methylbenzolen durch die direkt gebundenen (CH), ortho(o-H)-, meta(m-H)- und para(p-H)-Wasserstoffatome sowie durch die Wasserstoffatome der Methylgruppe(CH_3), der direkt gebundenen(C-CH_3), der ortho(o-CH_3)-, meta(m-CH_3)- und para(p-CH_3)-Methylgruppen mit den Abständen r der Wasserstoffatome zu den Kohlenstoffatomen.

ab, so daß die Relaxationszeiten zu- und die Relaxationsraten abnehmen.

Insgesamt folgt aus den Tabellen 9-1 bis 9-3, daß insbesondere für die quartären Kohlenstoffatome auch weiter entfernte Wasserstoffatome (bis zu 350 pm) berücksichtigt werden müssen, so daß quantitative Auswertungen von dipolaren Relaxationszeiten mit Standardgeometrien ohne Geometrieoptimierung zu erheblichen systematischen Fehlern führen können.

Kürzlich ist darauf hingewiesen worden, daß bei der Interpretation von ^{13}C-Relaxationsdaten als CH-Abstand r der Mittelwert $\langle r^{-3} \rangle^{-1/3}$ des Schwingungsgrundzustandes benutzt werden müßte {161}. Schwingungskorrekturen an den CH-Abständen sind bei der Ermittlung von molekularen Rotationen aus ^{13}C-Spin-Gitter-Relaxationszeiten nur selten vorgenommen worden {50,91, 161,168}. Dabei wurde $\langle r^{-3} \rangle^{-1/3}$ als 1 bis 2 % größer abgeschätzt als der CH-Abstand, der sich aus Rotationsspektren oder Elektronenbeugungsdaten ergibt {91,161,168}. Für Lysozym ergab sich für eine isotrope molekulare Bewegung - mit 111 statt 109 pm als Wert des CH-Abstandes - eine um den Faktor zwei veränderte Rotationsdiffusionskonstante {50}.

Um den Einfluß eines in dieser Höhe veränderten CH-Abstandes auf die Rotationsdiffusionskonstante und Sprungraten bei den Methylbenzolen zu untersuchen, wurden entsprechende Berechnungen mit Toluol und o-Xylol durchgeführt (als Beispiele für Moleküle mit unbehindert und behindert rotierender Methylgruppe). Dazu wurden in den optimierten Geometrien die CH-Abstände der Methinkohlenstoffatome einheitlich auf 111 pm erhöht. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 9-4 und 9-5 mit den prozentualen Änderungen der Rotationsdiffusionskonstanten und Sprungraten gegenüber den

	$R_i/10^{10}$ rad^2 s^{-1}						$W/10^{11}$ s^{-1}		
T/K	R_x	Δ/%	R_y	Δ/%	R_z	Δ/%		Δ/%	F
203	1.06	-8.6	R_x		R_x		5.76	+28	$5.28 \cdot 10^{-2}$
	0.846	-7.6	R_x		1.65	-9.8	20.9	+105	$5.42 \cdot 10^{-2}$
	9.544	-6.4	1.21	-8.3	R_y		22.2	+115	$4.80 \cdot 10^{-3}$
223	1.99	-9.1	R_x		R_x		6.70	+19	$5.64 \cdot 10^{-2}$
	1.57	-7.7	R_x		3.15	-10	13.3	+39	$4.40 \cdot 10^{-3}$
	0.982	-6.5	2.28	-8.8	R_y		13.7	+42	$3.76 \cdot 10^{-3}$
243	3.23	-8.8	R_x		R_x		7.75	+15	$4.76 \cdot 10^{-2}$
	2.59	-8.2	R_x		4.92	-10	11.6	+23	$3.76 \cdot 10^{-2}$
	1.71	-7.1	3.65	-8.8	R_y		11.8	+24	$3.29 \cdot 10^{-3}$
263	5.01	-8.7	R_x		R_x		8.47	+12	$4.66 \cdot 10^{-2}$
	4.04	-8.0	R_x		7.61	-10	11.2	+17	$3.85 \cdot 10^{-3}$
	2.68	-6.9	5.65	-8.8	R_y		11.4	+17	$3.37 \cdot 10^{-3}$
283	6.75	-8.8	R_x		R_x		8.51	+11	$5.75 \cdot 10^{-2}$
	5.29	-7.8	R_x		10.7	-10	10.8	+14	$4.50 \cdot 10^{-2}$
	3.29	-6.5	7.70	-9.1	R_y		11.2	+15	$3.79 \cdot 10^{-2}$
303	8.69	-8.7	R_x		R_x		7.66	-5.9	$5.01 \cdot 10^{-2}$
	6.92	-7.7	R_x		13.4	-11	8.97	-6.1	$3.19 \cdot 10^{-3}$
	4.47	-6.7	9.84	-8.9	R_y		9.31	-6.1	$2.62 \cdot 10^{-3}$

Tab. 9-4. Berechnete Rotationsdiffusionskonstanten R_i, Sprungraten W und Funktionswerte F des Toluols für verschiedene Modelle der molekularen Bewegung. Gegenüber der ursprünglichen Geometrie (Tab. 7-10) wurden die CH-Abstände der Methinkohlenstoffatome einheitlich auf 111 pm erhöht. Die Abweichungen gegenüber den Rechenergebnissen mit der optimierten Geometrie (Tab. 7-19a) sind als Δ/% angegeben.

	$R_i/10^{10}$ rad^2 s^{-1}						$W/10^{11}$ s^{-1}		
T/K	R_x	Δ/%	R_y	Δ/%	R_z	Δ/%		Δ/%	F
253	2.36	-7.8	R_x		R_x		2.16	+8.5	$2.77 \cdot 10^{-2}$
	2.08	-6.7	R_x		3.11	-8.5	2.25	+9.2	$8.59 \cdot 10^{-3}$
	1.67	-5.7	2.55	-7.9	R_y		2.29	+8.5	$8.47 \cdot 10^{-3}$
263	3.02	-7.6	R_x		R_x		2.78	+9.0	$2.57 \cdot 10^{-2}$
	2.68	-6.6	R_x		3.92	-8.6	2.88	+9.1	$8.35 \cdot 10^{-3}$
	2.17	-5.7	3.25	-7.9	R_y		2.94	+8.9	$8.22 \cdot 10^{-3}$
273	3.70	-7.5	R_x		R_x		3.47	+8.8	$2.41 \cdot 10^{-2}$
	3.30	-6.8	R_x		4.72	-8.7	3.59	+9.1	$8.98 \cdot 10^{-2}$
	2.72	-5.6	3.96	-7.9	R_y		3.65	+8.6	$8.85 \cdot 10^{-3}$
283	4.28	-7.2	R_x		R_x		4.37	+8.7	$2.61 \cdot 10^{-2}$
	3.97	-6.4	R_x		5.06	-9.2	4.48	+8.7	$1.93 \cdot 10^{-2}$
	3.55	-3.0	4.46	-8.4	R_y		4.53	+8.4	$1.99 \cdot 10^{-2}$
293	5.63	-7.4	R_x		R_x		6.17	+9.0	$7.09 \cdot 10^{-3}$
	5.49	-6.6	R_x		5.99	-9.1	6.23	+8.9	$6.13 \cdot 10^{-3}$
	5.24	-5.6	5.74	-7.9	R_y		6.25	+8.7	$6.09 \cdot 10^{-3}$
303	6.28	-7.5	R_x		R_x		7.05	+9.1	$4.05 \cdot 10^{-3}$
	6.09	-6.9	R_x		6.74	-8.9	7.12	+9.0	$2.74 \cdot 10^{-3}$
	5.78	-5.9	6.14	-12	R_y		7.15	+8.9	$2.68 \cdot 10^{-3}$

Tab. 9-5. Berechnete Rotationsdiffusionskonstanten R_i, raten W und Funktionswerte F des o-Xylols für verschiedene Modelle der molekularen Bewegung. Gegenüber der ursprünglichen Geometrie (Tab. 7-11) wurden die CH-Abstände der Methinkohlenstoffatome einheitlich auf 111 pm erhöht. Die Abweichungen gegenüber den Rechenergebnissen mit der optimierten Geometrie (Tab. 7-20a) sind als Δ/% angegeben.

ursprünglichen Ergebnissen zusammengestellt. Die prozentualen Abweichungen für die Rotationsdiffusionskonstanten sind bei allen Temperaturen nahezu konstant und betragen maximal -12 %. Beim o-Xylol nehmen die Sprungraten in allen Fällen um etwa 9 % zu. Entsprechend bleiben die Aktivierungsparameter für die molekularen Rotationsbewegungen des Toluols und des o-Xylols sowie für die interne Rotation des o-Xylols (Tab. 9-6) fast unverändert. Erhebliche Abweichungen gegenüber den ursprünglichen Werten ergeben sich für die Sprungraten des Toluols: Bei 303 K nehmen die Werte ab und mit abnehmender Temperatur nehmen die Werte zunehmend zu, so daß sich für die ellipsoiden Gesamtbewegungen deutliche negative Aktivierungsparameter ergeben. Möglicherweise ist dies eine Folge davon, daß sich die geometrieabhängigen experimentellen Relaxationszeiten weniger gut durch Rotationsdiffusionskonstanten und Sprungraten reproduzieren lassen, wenn zu deren Berechnung (unrealistischere) nichtoptimierte Geometrien benutzt werden.

9.2.2 Methylgruppen

Üblicherweise wird für die Methylgruppe eine tetraedrische Geometrie mit dem Bindungswinkel 109.47° angenommen. Tatsächlich kann der Bindungswinkel durch sterische Behinderung - zur Verminderung nichtbindender Wechselwirkungen - über den Tetraederwinkel aufgeweitet sein. Beispiele sind 9-Methylanthrazen {112}, die winkelige Methylgruppe in Manool {6} und eine der Methylgruppen in der t-Butylgruppe von 1-t-Butyltetrahydrotriptycen {11}. Nach Röntgenstrukturanalysen verschiedener Verbindungen mit

	Toluol		o-Xylol	
R_i,W	E_a und V_o	Δ/%	E_a und V_o	Δ/%
$R_{x,y,z}$	10.4 ±0.3	-3.7	12.6 ±0.5	+0.8
W	1.13±0.75	-63	15.5 ±0.8	0
$R_{x,y}$	10.4 ±0.4	-3.7	14.0 ±0.7	0
R_z	10.4 ±0.3	-3.7	9.53±0.55	-0.7
W	-2.39±0.48		15.1 ±0.7	0
R_x	10.5 ±0.6	-2.8	16.6 ±1.0	0
$R_{y,z}$	10.4 ±0.3	-3.7	11.4 ±0.6	-2.6
W	-2.30±0.49		14.9 ±0.6	0

Tab. 9-6. Aktivierungsparameter E_a (in kJ/mol) der molekularen Bewegung und Aktivierungsparameter V_o (in kJ/mol) der internen Rotation für Toluol und o-Xylol aus einer Arrhenius-Auftragung der Rotationsdiffusionskonstanten bzw. der Sprungraten (aus Tab. 9-4 und 9-5). Die Abweichungen gegenüber den ursprünglichen Werten sind als Δ/% angegeben.

Methylgruppen sind die Bindungswinkel der Methylgruppen ebenfalls größer als der Tetraederwinkel {53}. Im Durol ergab sich aus Neutronenbeugungsexperimenten für den Bindungswinkel der Methylgruppen im Mittel 112.2° {25}.

Aus den Geometrieoptimierungen der Methylbenzole ergeben sich übereinstimmend für die Bindungswinkel der Methylgruppen 111.5 bis 112.1° (Abschnitte 7.2 und 8.4). Für das Durol liefert die Geometrieoptimierung einen Bindungswinkel von 111.7°. Die Ergebnisse der Geometrieoptimierung sind daher als zuverlässig anzusehen.

Nach Blunt und Stothers {25} hat der Bindungswinkel in der Methylgruppe einen beträchtlichen Einfluß auf den Aktivierungsparameter. So berechnen sich für den Aktivierungsparameter der C19-Methylgruppe des Cholesterylchlorids für eine isotrope molekulare Bewegung mit dem Tetraederwinkel etwa 0 kJ/mol und mit 113.5° etwa 11 kJ/mol {25}. Andererseits ergeben sich bei anderen Molekülen immer dann die gleichen Aktivierungsparameter für zwei Rechnungen mit den unterschiedlichen Bindungswinkeln (109 und 113.5°), wenn der Wert des Quotienten $T_1^{dd}(Me)/T_1^{dd}(CH)$ zwischen 0.9 und 1.4 liegt {25}.

Blunt und Stothers {25} argumentieren daher in folgender Weise: Mit dem Tetraederwinkel als Bindungswinkel in der Methylgruppe entspricht ein Wert des Quotienten $T_1^{dd}(Me)/T_1^{dd}(CH)$ von 0.33 einer völlig behinderten Rotation und ein Wert von 3.0 einer völlig unbehinderten Rotation (Abschnitt 8.1). Sind die Bindungswinkel größer als der Tetraederwinkel, so sind auch Werte über 3.0 möglich: Mit 112° ergibt sich z. B. aus den Gleichungen (8.1) bis (8.4) der Wert 4. Der Wert des Quotienten für Cholesterylchlorid beträgt 3.0. Im Falle eines Tetraeder-

winkels ist dann eine unbehinderte Rotation zu erwarten, die sich auch berechnet. Mit dem größeren und realistescherem Wert des Bindungswinkels von 113.5° ergibt sich der Aktivierungsparameter zu etwa 11 kJ/mol. Die Rotation ist demnach behindert. Da es eine Reihe von Beispielen gibt, bei denen der Wert von $T_1^{dd}(Me)/T_1^{dd}(CH)$ für unbehindert rotierende Methylgruppen nahe 4 liegt {6,11,112}, entspräche der Wert 4 - so Blunt und Stothers - eher einer freien Rotation als der Wert 3. Die interne Rotation der Methylgruppe in Cholesterylchlorid wäre dann - nicht nur wegen der berechneten 11 kJ/mol sondern auch aufgrund des Wertes von 3 für den Quotienten - behindert.

Die Argumentation von Blunt und Stothers ist nach den Ergebnissen dieser Arbeit nicht zutreffend: Der Wert des Quotienten $T_1^{dd}(Me)/T_1^{dd}(CH)$ läßt zwar nach Abschnitt 8.1 keine sichere Entscheidung über behinderte oder unbehinderte Rotationen zu, es ist aber nach Abschnitt 8.6.1 kein Wert größer als 3 erforderlich - wie bei Blunt und Stothers - um auf eine unbehinderte Rotation schließen zu können. Entscheidender als der Einfluß des Bindungswinkels in der Methylgruppe auf den Aktivierungsparameter ist die Berücksichtigung der Anisotropie der molekularen Bewegung (Abschnitt 8.6.1). Alle Folgerungen aus dem Quotienten und die Folgerungen von Blunt und Stothers setzen eine isotrope molekulare Bewegung voraus. Bei Berücksichtigung der Anisotropie ergibt sich aber z. B. für Toluol, trotz des auf eine behinderte Rotation hinweisenden Quotientenwertes von 1.4 bis 1.9 (bei 303 K), ein Aktivierungsparameter von etwa 0 kJ/mol. Daher ist anzunehmen, daß der große Aktivierungsparameter für Cholesterylchlorid (mit dem größeren und realistischeren Wert des Bindungswinkels der

Methylgruppe) eine Rotationsbehinderung vortäuscht, die in Wirklichkeit auf die Nichtberücksichtigung der molekularen Bewegungsanisotropie zurückzuführen ist.

Dies wird durch Rechnungen für Toluol mit dem Tetraederwinkel als Bindungswinkel bestätigt (Tab. 9-7): Für eine isotrope molekulare Bewegung ergibt sich - analog dem Cholesterylchlorid bei Blunt und Stothers - für den Aktivierungsparameter (-0.29±0.69) kJ/mol, also etwa 0 kJ/mol (aus einer Arrhenius-Auftragung entsprechend Abschnitt 8.6.1 mit den Werten für die Sprungraten aus Tabelle 9-7; dabei wurde der stark von einer Arrhenius-Geraden abweichende Wert für 203 K nicht berücksichtigt). Mit dem geometrieoptimierten Wert von 111.46° ergaben sich dagegen für eine isotrope molekulare Bewegung 3.0 kJ/mol (Abschnitt 8.6.1). Dieser Wert entspricht den 11 kJ/mol für Cholesterylchlorid mit 113.5°. Der vergleichsweise hohe Wert des Cholesterylchlorids ist vermutlich auf die Auswertungsmethode von Blunt und Stothers entsprechend Gl. (8.13) zurückzuführen: Die auf diese Weise ermittelten Werte sind - zumindest bei den Methylbenzolen - größer als diejenigen, die mittels einer Arrhenius-Auftragung bestimmt werden (Abschnitt 8.6.1).

Rechnungen für o-Xylol (als Beispiel für behindert rotierende Methylgruppen) mit dem Tetraederwinkel als Bindungswinkel der Methylgruppe führen zum gleichen Ergebnis wie bei Blunt und Stothers: Für Moleküle bei denen der Wert des Quotienten $T_1^{dd}(Me)/T_1^{dd}(CH)$ klein ist, bleibt der Aktivierungsparameter im Falle einer isotropen molekularen Bewegung bei Veränderung des Bindungswinkels unverändert. Aus den Sprungraten der Methylgruppen des o-Xylols (Tab. 9-8) ergeben sich (15.8±0.8) kJ/mol gegenüber (15.5±0.7) kJ/mol für den geometrieoptimierten Bin-

	$R_i/10^{10}$ rad^2 s^{-1}						$W/10^{11}$ s^{-1}		
T/K	R_x	Δ/%	R_y	Δ/%	R_y	Δ/%		Δ/%	F
203	1.16	0	R_x		R_x		8.66	+93	$5.17 \cdot 10^{-2}$
	0.939	+2.5	R_x		1.77	-3.3	1.66 10^6		$1.40 \cdot 10^{-3}$
	0.630	+8.4	1.31	-0.8	R_y		2.38 10^5		$1.48 \cdot 10^{-3}$
223	2.19	0	R_x		R_x		8.38	+49	$5.64 \cdot 10^{-2}$
	1.70	0	R_x		3.51	0	32.9	+245	$4.89 \cdot 10^{-5}$
	1.05	0	2.50	0	R_y		33.4	+245	$1.42 \cdot 10^{-4}$
243	3.54	0	R_x		R_x		8.98	+33	$4.73 \cdot 10^{-2}$
	2.81	-0.4	R_x		5.48	0	16.7	+77	$8.56 \cdot 10^{-5}$
	1.83	-0.5	4.00	0	R_y		16.9	+77	$1.74 \cdot 10^{-4}$
263	5.50	+0.2	R_x		R_x		9.27	+23	$4.58 \cdot 10^{-2}$
	4.39	0	R_x		8.46	+0.1	13.6	+42	$2.72 \cdot 10^{-5}$
	2.88	0	6.21	0	R_y		13.9	+42	$8.80 \cdot 10^{-5}$
283	7.41	+0.1	R_x		R_x		8.99	+17	$5.71 \cdot 10^{-2}$
	5.74	0	R_x		11.9	0	12.5	+32	$1.86 \cdot 10^{-4}$
	3.52	0	8.47	0	R_y		12.8	+31	$1.98 \cdot 10^{-4}$
303	9.54	+0.2	R_x		R_x		7.81	-4.1	$4.99 \cdot 10^{-2}$
	7.53	+0.4	R_x		14.9	-0.7	9.58	+0.3	$2.79 \cdot 10^{-5}$
	4.82	+0.6	10.8	0	R_y		9.95	-0.4	$1.02 \cdot 10^{-4}$

Tab. 9-7. Berechnete Rotationsdiffusionskonstanten R_i, Srungraten W und Funktionswerte F des Toluols für verschiedene Modelle der molekularen Bewegung. Gegenüber der ursprünglichen Geometrie (Tab. 7-10) wurde der Bindungswinkel in der Methylgruppe auf den Tetraederwinkel vermindert. Die Abweichungen gegenüber den Rechenergebnissen mit der optimierten Geometrie (Tab. 7-19a) sind als Δ/% angegeben.

	$R_i/10^{10}$ rad^2 s^{-1}						$W/10^{11}$ s^{-1}	
T/K	R_x	Δ/%	R_y	Δ/%	R_z	Δ/%	Δ/%	F
253	2.57	+0.4	R_x		R_x		2.28 +15	$2.25 \cdot 10^{-2}$
	2.24	+0.5	R_x		3.40	0	2.40 +17	$5.28 \cdot 10^{-4}$
	1.79	+1.1	2.78	+0.4	R_y		2.50 +18	$5.15 \cdot 10^{-4}$
263	3.28	+0.3	R_x		R_x		2.93 +15	$2.04 \cdot 10^{-2}$
	2.89	+0.7	R_x		4.30	+0.2	3.08 +17	$4.72 \cdot 10^{-4}$
	2.32	+0.9	3.54		R_y		3.15 +17	$4.31 \cdot 10^{-4}$
273	4.01	+0.3	R_x		R_x		3.66 +15	$1.82 \cdot 10^{-2}$
	3.56	+0.6	R_x		5.17	0	3.84 +17	$6.11 \cdot 10^{-4}$
	2.90	+0.7	4.31	+0.2	R_y		3.92 +17	$5.65 \cdot 10^{-4}$
283	4.63	+0.4	R_x		R_x		4.68 +16	$1.22 \cdot 10^{-2}$
	4.26	+0.5	R_x		5.57	0	4.86 +18	$4.47 \cdot 10^{-3}$
	3.68	+0.6	4.88	+0.2	R_y		4.92 +18	$4.37 \cdot 10^{-3}$
293	6.11	+0.5	R_x		R_x		6.64 +17	$1.52 \cdot 10^{-3}$
	5.91	+0.5	R_x		6.58	-0.2	6.74 +18	$4.65 \cdot 10^{-5}$
	5.59	+0.7	6.24	+0.2	R_y		6.77 +18	$4.20 \cdot 10^{-5}$
303	6.81	+0.3	R_x		R_x		7.59 +17	$2.19 \cdot 10^{-3}$
	6.57	+0.5	R_x		7.40	0	7.72 +18	$3.64 \cdot 10^{-4}$
	6.19	+0.8	6.98	+0.3	R_y		7.76 +18	$3.78 \cdot 10^{-4}$

Tab. 9-8. Berechnete Rotationsdiffusionskonstanten R_i, Sprungraten W und Funktionswerte F des o-Xylols für verschiedene Modelle der molekularen Bewegung. Gegenüber der ursprünglichen Geometrie (Tab. 7-11) wurde der Bindungswinkel in den Methylgruppen auf den Tetraederwinkel vermindert. Die Abweichungen gegenüber den Re-Rechenergebnissen mit der optimierten Geometrie (Tab. 7-20a) sind als Δ/% angegeben.

dungswinkel von 111.67°. Im Falle einer ellipsoiden Gesamtbewegung bleiben die Aktivierungsparameter ebenfalls nahezu unverändert: (15.3±0.7) kJ/mol für $R_x=R_y\neq R_z$ gegenüber (15.1±0.7) kJ/mol für den geometrieoptimierten Bindungswinkel und (14.9±0.7) kJ/mol für $R_x\neq R_y=R_z$ gegenüber (14.9±0.6) kJ/mol für den geometrieoptimierten Bindungswinkel.

Nach den Ergebnissen dieser Arbeit ist daher der Einfluß des Bindungswinkels in den Methylgruppen auf die Aktivierungsparameter von Blunt und Stothers überschätzt worden: Der Bindungswinkel in der Methylgruppe hat den gleichen Einfluß wie jede andere geometrische Größe eines Moleküls. Das könnte auch aus den Rechenergebnissen der Tabelle 9-7 und 9-8 für eine anisotrope molekulare Bewegung geschlossen werden: Die Rotationsdiffusionskonstanten weichen in allen Fällen nur geringfügig von den Werten ab, die sich mit den geometrieoptimierten Bindungswinkeln der Methylgruppe ergeben. Dagegen treten erheblich Abweichungen bei den Sprungraten auf, die aber - wie im Falle der veränderten CH-Abstände der Methinkohlenstoffatome (Abschnitt 9.2.1) - für die behindert rotierenden Methylgruppen des o-Xylols temperaturunabhängig sind. Die geometrieabhängigen experimentellen Relaxationszeiten lassen sich möglicherweise weniger gut durch Sprungraten reproduzieren, wenn zu deren Berechnung (unrealistischere) nichtoptimierte Geometrien benutzt werden, zumal die Relaxationszeiten der Methylkohlenstoffatome primär von der Geometrie der Methylgruppe abhängen (Abschnitte 5 und 9.2.1).

Kürzlich ist - für den Fall einer isotropen molekularen Bewegung - bei Berücksichtigung von Torsionsauslenkungen ein verminderter Aktivierungsparameter der internen Methylgruppen-

rotation (14 % bei Kampher) berechnet worden {129}. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit ist ein derartiges Rechenergebnis ohne Berücksichtigung der Bewegungsanisotropie nicht zuverlässig.

9.3 Systematische Änderungen der experimentellen dipolaren Relaxationszeiten

Der Meßfehler für die experimentellen dipolaren Spin-Gitter-Relaxationszeiten beträgt mindestens 10 % (Abschnitte 7.4, 10.3 und 10.4). Zu prüfen bleibt, in welcher Weise sich systematische Veränderungen in den experimentellen dipolaren Relaxationszeiten der Ring- und Methylkohlenstoffatome auf die Rechenergebnisse auswirken: Das sind die absoluten Werte der Rotationsdiffusionskonstanten und Sprungraten sowie die Aktivierungsparameter für die molekularen und internen Rotationen.

Daher wurden für Toluol und o-Xylol (als Beispiele für Moleküle mit unbehindert und behindert rotierender Methylgruppe) die experimentellen dipolaren Relaxationszeiten der Ring- und Methylkohlenstoffatome in allen Kombinationsmöglichkeiten von +10 %, -10 % und 0 % verändert bzw. beibehalten und die Rotationsdiffusionskonstanten R_i sowie die Sprungraten W berechnet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 9-9a und 9-9b (Toluol) bzw. 9-10a und 9.10b (o-Xylol) als prozentuale Veränderungen von R_i und W gegenüber den ursprünglichen Werten zusammengefaßt. (Beim Toluol wurden keine Berechnungen für 183 K durchgeführt; s. Abschnitt 8.5.1)

Die Änderungen der Rotationsdiffusionskonstanten entsprechen - sowohl für Toluol und o-Xylol als auch für eine isotrope und ellipsoide molekulare Bewegung - den Änderungen der Relaxationszeiten der Ringkohlenstoffatome, unabhängig von den Änderungen der Relaxationszeiten der Methylkohlenstoffatome: Wird die dipolare Relaxationszeit $T_1^{dd}(CH)$ der Ringkohlenstoffatome beibehalten, ergeben sich Rotationsdiffusionskonstanten R_i, deren Werte sich

	203 K		203 K			223 K		223 K			243 K		243 K		
	$R_{x,y,z}$	W	$R_{x,y}$	R_z	W	$R_{x,y,z}$	W	$R_{x,y}$	R_z	W	$R_{x,y,z}$	W	$R_{x,y}$	R_z	W
T_1^{dd}(Me)+10% T_1^{dd}(CH)+ 0%	0	+41	-0.2	0	+168	-0.5	+30	0	0	+59	-0.3	+26	-0.4	0	+39
T_1^{dd}(Me)-10% T_1^{dd}(CH)+ 0%	+0.9	-27	+0.2	0	-44	0	-22	0	-0.3	-32	0	-21	+0.4	-0.2	-27
T_1^{dd}(Me)+10% T_1^{dd}(CH)+10%	+10	+9.8	+10	+10	+8.8	+9.6	+9.3	+10	+9.7	+8.9	+9.9	+11	+9.9	+9.9	+11
T_1^{dd}(Me)+ 0% T_1^{dd}(CH)+10%	+10	-17	+10	+10	-36	+10	-13	+10	+9.7	-23	+10	-11	+10	+9.9	-17
T_1^{dd}(Me)-10% T_1^{dd}(CH)+10%	+10	-72	+10	+10	-58	+10	-31	+11	+9.7	-44	+10	-29	+11	+9.7	-37
T_1^{dd}(Me)+10% T_1^{dd}(CH)-10%	-9.5	+110	-8.3	-12	$+3\cdot10^6$	-11	+65	-11	-10	+238	-10	+51	-11	-9.9	+99
T_1^{dd}(Me)+ 0% T_1^{dd}(CH)-10%	-9.5	+32	-10	-9.8	+189	-11	+21	-10	-10	+54	-10	+16	-10	-10	+30
T_1^{dd}(Me)-10% T_1^{dd}(CH)-10%	-9.5	-10	-10	-9.8	-10	-10	-9.2	-10	-10	-9.1	-10	-10	-10	-10	-11

Tab. 9-9a. Prozentuale Veränderungen der Rotationsdiffusionskonstanten R_i und der Sprungraten W gegenüber den Werten der Tab. 7-19a für Toluol (203, 223 und 243 K) bei Änderung der experimentellen dipolaren Relaxationszeiten der Methyl-, T_1^{dd}(Me), und der Methinkohlenstoffatome, T_1^{dd}(CH).

	263 K		263 K			283 K		283 K			303 K		303 K		
	$R_{x,y,z}$	W	$R_{x,y}$	R_z	W	$R_{x,y,z}$	W	$R_{x,y}$	R_z	W	$R_{x,y,z}$	W	$R_{x,y}$	R_z	W
T_1^{dd}(Me)+10% T_1^{dd}(CH)+ 0%	0	+23	-0.5	+0.1	+30	-0.1	+21	-0.3	0	+26	-0.2	+20	-0.4	0	+25
T_1^{dd}(Me)+10% T_1^{dd}(CH)+ 0%	+0.2	-19	+0.2	-0.1	-22	+0.1	-18	+0.3	0	-21	+0.2	-18	+0.3	-0.7	-20
T_1^{dd}(Me)+10% T_1^{dd}(CH)+10%	+10	+10	+10	+11	+11	+10	+9.6	+10	+10	+9.7	+10	+10	+10	+9.3	+9.9
T_1^{dd}(Me)+ 0% T_1^{dd}(CH)+10%	+10	-9.4	+10	+10	-13	+10	-8.3	+11	+10	-12	+10	-8.1	+11	+9.3	-11
T_1^{dd}(Me)-10% T_1^{dd}(CH)+10%	+11	-26	+11	+10	-31	+11	-25	+11	+10	-30	+10	-24	+11	+8.7	-28
T_1^{dd}(Me)+10% T_1^{dd}(CH)-10%	-10	+40	-11	-9.6	+62	-10	+35	-11	-9.2	+51	-10	+34	-11	-9.3	+45
T_1^{dd}(Me)+ 0% T_1^{dd}(CH)-10%	-10	+13	-10	-9.6	+20	-10	+11	-11	-10	+17	-10	+10	-11	-10	+14
T_1^{dd}(Me)-10% T_1^{dd}(CH)-10%	-9.8	-9.7	-10	-9.7	-9.5	-10	-10	-10	-9.2	-9.6	-10	-9.8	-10	-10	-9.5

Tab. 9-9b. Toluol (263, 283 und 303 K), wie Tab. 9-9a für eine isotrope ($R_x=R_y=R_z$) und eine ellipsoide ($R_x=R_y\neq R_z$) molekulare Bewegung.

	253K		253 K			263 K		263 K			273 K		273 K		
	$R_{x,y,z}$	W	$R_{x,y}$	R_z	W	$R_{x,y,z}$	W	$R_{x,y}$	R_z	W	$R_{x,y,z}$	W	$R_{x,y}$	R_z	W
T_1^{dd}(Me)+10% T_1^{dd}(CH)+ 0%	-0.8	+21	-0.9	+0.3	+21	-0.6	+20	-0.7	+0.2	+20	-0.8	+19	-1.1	+0.2	+20
T_1^{dd}(Me)-10% T_1^{dd}(CH)+ 0%	-0.4	-17	+0.9	-0.3	-18	+0.6	-17	+1.0	-0.2	-18	+0.3	-18	+0.8	-0.2	-18
T_1^{dd}(Me)+10% T_1^{dd}(CH)+10%	+0.8	+11	+9.9	+10	+11	+10	+9.4	+9.8	+11	+9.5	+10	+13	+9.9	+10	+9.7
T_1^{dd}(Me)+ 0% T_1^{dd}(CH)+10%	+10	-8.0	+11	+10	-8.7	+11	-7.8	+11	+11	-8.7	+11	-8.2	+11	+10	-8.5
T_1^{dd}(Me)-10% T_1^{dd}(CH)+10%	+11	-24	+12	+9.4	-25	+11	-24	+12	+11	-25	+11	-24	+12	+9.9	-25
T_1^{dd}(Me)+10% T_1^{dd}(CH)-10%	-11	+33	-11	-9.7	+35	-11	+32	-11	-9.8	+34	-11	+32	-11	-10	+35
T_1^{dd}(Me)+ 0% T_1^{dd}(CH)-10%	-11	+10	-11	-9.7	+11	-10	+10	-11	-9.8	+11	-11	+10	-11	-10	+11
T_1^{dd}(Me)-10% T_1^{dd}(CH)-10%	-10	-10	-9.9	-10	-10	-10	-9.4	-9.8	-10	-9.5	-10	-9.7	-9.9	-10	-9.7

Tab. 9-10a. Prozentuale Veränderung der Rotationsdiffusionskonstanten R_i und der Sprungraten W gegenüber den Werten der Tab. 7-20a für o-Xylol (253, 263 und 273 K) bei Änderung der experimentellen dipolaren Relaxationszeiten der Methyl-, T_1^{dd}(Me), und der Methinkohlenstoffatome, T_1^{dd}(CH).

	283 K		283 K			293 K		293 K			303 K		303 K		
	$R_{x,y,z}$	W	$R_{x,y}$	R_z	W	$R_{x,y,z}$	W	$R_{x,y}$	R_z	W	$R_{x,y,z}$	W	$R_{x,y}$	R_z	W
T_1^{dd}(Me)+10% T_1^{dd}(CH)+ 0%	-0.4	+20	-0.9	-0.2	+20	-0.3	+20	-0.7	+0.2	+21	-0.4	+20	-0.6	+0.1	+20
T_1^{dd}(Me)-10% T_1^{dd}(CH)+ 0%	+0.7	-18	+0.9	-0.4	-18	+0.7	-18	+0.9	-0.3	-18	+0.4	-18	+0.9	-0.3	-18
T_1^{dd}(Me)+10% T_1^{dd}(CH)+10%	+10	+9.7	+10	+9.0	+9.5	+10	+10	+9.9	+9.9	+10	+9.9	+9.9	+9.9	+9.7	+9.8
T_1^{dd}(Me)+ 0% T_1^{dd}(CH)+10%	+11	-8.0	+11	+8.6	-8.5	+11	-8.0	+11	+9.6	-8.2	+10	-8.0	+11	+9.6	-8.3
T_1^{dd}(Me)-10% T_1^{dd}(CH)+10%	+11	-24	+13	+8.3	-25	+11	-24	+12	+9.1	-25	+11	-24	+12	+9.2	-25
T_1^{dd}(Me)+10% T_1^{dd}(CH)-10%	-11	+33	-12	-8.6	+35	-11	+34	-11	-9.6	+34	-11	+34	-11	-9.5	+35
T_1^{dd}(Me)+ 0% T_1^{dd}(CH)-10%	-10	+10	-11	-8.8	+11	-10	+10	-11	-9.7	+11	-10	+10	-11	-9.6	+11
T_1^{dd}(Me)-10% T_1^{dd}(CH)-10%	-10	-9.7	-11	-9.2	-9.7	-9.9	-9.9	-10	-10	-10	-9.9	-9.9	-9.9	-9.7	-9.8

Tab. 9-10b. o-Xylol (283, 293 und 303 K), wie Tab. 9-10a für eine isotrope ($R_x=R_y=R_z$) und eine ellipsoide ($R_x=R_y\neq R_z$) molekulare Bewegung.

von den ursprünglichen Werten nur um maximal -0.9 bis +0.9 % unterscheiden; für Änderungen von $T_1^{dd}(CH)$ um 10 % ergeben sich R_i-Werte, die sich ebenfalls um etwa +10 % (+8,3 bis +13 %) bzw. um etwa -10 % (-8.3 bis -12 %) von den ursprünglichen Werten unterscheiden. Entsprechend unterscheiden sich die Aktivierungsparameter E_a für die molekulare Rotation (Tab. 9-11 und 9-12) nur minimal von den ursprünglichen Ergebnissen: Die Arrhenius-Geraden bleiben unverändert oder sie sind gegenüber den ursprünglichen Geraden um 10 % zu größeren bzw. kleineren Werten der Rotationsdiffusionskonstanten verschoben.

Anders ist die Situation bei den Sprungraten: Lediglich, wenn durch die Änderung der dipolaren Relaxationszeiten der Quotient $T_1^{dd}(Me)/T_1^{dd}(CH)$ unverändert bleibt, wenn also $T_1^{dd}(Me)$ und $T_1^{dd}(CH)$ um jeweils +10 oder -10 % verändert werden, ändern sich die Sprungraten im Vergleich zu den ursprünglichen Werten ebenfalls um etwa +10 % (+8.8 bis +13 %) oder um etwa -10 % (-9.1 bis -11 %). Folgerichtig unterscheiden sich die Aktivierungsparamter V_o für die interne Rotation (Tab. 9-11 und 9-12) nur minimal von den ursprünglichen Ergebnissen: Die Arrhenius-Geraden sind gegenüber den ursprünglichen Geraden um 10 % zu größeren bzw. kleineren Werten der Sprungraten verschoben. Wird durch die Art der kombinierten Änderungen der dipolaren Relaxationszeiten auch der Quotient $T_1^{dd}(Me)/T_1^{dd}(CH)$ verändert, so entsprechen die Änderungen in den Absolutwerten der Sprungraten nicht mehr den Änderungen in den Relaxationszeiten der Methylkohlenstoffatome. Die Sprungraten vergrößern (verkleinern) sich, wenn sich der Quotient vergrößert (verkleinert). Für die Sprungraten der behindert rotierenden Methylgruppen des o-Xylols vergrößert sich die Sprungrate

	E_a	V_o	E_a	E_a	V_o	$T_1^{dd}(CH)$
	$R_{x,y,z}$	W	$R_{x,y}$	R_z	W	$T_1^{dd}(CH)$
$T_1^{dd}(Me)+10\%$	10.8	0.82	10.7	10.9	-5.75	
$T_1^{dd}(CH)-10\%$	±0.3	±0.18	±0.3	±0.3	±1.35	Q•1.22
$T_1^{dd}(Me)+0\%$	10.8	2.12	10.8	10.7	-2.00	
$T_1^{dd}(CH)-10\%$	±0.3	±0.24	±0.3	±0.3	±0.57	Q•1.11
$T_1^{dd}(Me)+10\%$	10.8	2.25	10.8	10.8	-1.70	
$T_1^{dd}(CH)+0\%$	±0.3	±0.26	±0.3	±0.3	±0.35	Q•1.10
$T_1^{dd}(Me)+10\%$	10.8	3.06	10.8	10.8	-0.21	
$T_1^{dd}(CH)+10\%$	±0.3	±0.36	±0.3	±0.3	±0.14	Q•1.00
$T_1^{dd}(Me)-10\%$	10.8	3.03	10.8	10.8	-0.26	
$T_1^{dd}(CH)-10\%$	±0.3	±0.34	±0.3	±0.3	±0.15	Q•1.00
$T_1^{dd}(Me)+0\%$	10.8	3.56	10.8	10.8	1.37	
$T_1^{dd}(CH)+10\%$	±0.3	±0.41	±0.3	±0.3	±0.18	Q•0.91
$T_1^{dd}(Me)-10\%$	10.8	3.61	10.8	10.8	1.49	
$T_1^{dd}(CH)+0\%$	±0.3	±0.41	±0.3	±0.3	±0.20	Q•0.90
$T_1^{dd}(Me)-10\%$	10.8	3.95	10.8	10.8	2.38	
$T_1^{dd}(CH)+10\%$	±0.3	±0.46	±0.3	±0.3	±0.33	Q•0.82
$T_1^{dd}(Me)$	10.8	3.04	10.8	10.8	-0.28	
$T_1^{dd}(CH)$	±0.3	±0.34	±0.3	±0.3	±0.14	Q

Tab. 9-11. Aktivierungsparameter E_a (in kJ/mol) der molekularen Bewegung und Aktivierungsparameter V_o (in kJ/mol) der internen Rotation für Toluol aus einer Arrhenius-Auftragung der Rotationsdiffusionskonstanten bzw. der Sprungraten (aus Tab. 9-9a und 9-9b) für variierte experimentelle dipolare Relaxationszeiten der Methyl-, $T_1^{dd}(Me)$, und der Methinkohlenstoffatome, $T_1^{dd}(CH)$. Am Tabellenende sind zum Vergleich die Aktivierungsparameter angegeben, die sich mit den ursprünglichen Relaxationszeiten ergeben hatten.

	E_a	V_o	E_a	E_a	V_o	$T_1^{dd}(Me)$
	$R_{x,y,z}$	W	$R_{x,y}$	R_z	W	$T_1^{dd}(CH)$
$T_1^{dd}(Me)$+10%	12.6	15.6	14.0	9.68	15.1	
$T_1^{dd}(CH)$-10%	±0.5	±0.8	±0.7	±0.47	±0.7	Q•1.22
$T_1^{dd}(Me)$+ 0%	12.6	15.5	14.1	9.65	15.1	
$T_1^{dd}(CH)$-10%	±0.5	±0.8	±0.7	±0.50	±0.7	Q•1.11
$T_1^{dd}(Me)$+10%	12.6	15.5	14.1	9.59	15.1	
$T_1^{dd}(CH)$+ 0%	±0.5	±0.8	±0.7	±0.54	±0.7	Q•1.10
$T_1^{dd}(Me)$+10%	12.5	15.4	14.1	9.45	15.1	
$T_1^{dd}(CH)$+10%	±0.5	±0.7	±0.7	±0.62	±0.7	Q•1.00
$T_1^{dd}(Me)$-10%	12.6	15.5	14.0	9.66	15.1	
$T_1^{dd}(CH)$-10%	±0.5	±0.7	±0.7	±0.50	±0.7	Q•1.00
$T_1^{dd}(Me)$+ 0%	12.6	15.5	14.1	9.48	15.6	
$T_1^{dd}(CH)$+10%	±0.5	±0.7	±0.7	±0.60	±0.6	Q•0.91
$T_1^{dd}(Me)$-10%	12.6	15.4	14.0	9.60	15.2	
$T_1^{dd}(CH)$+ 0%	±0.5	±0.7	±0.7	±0.55	±0.7	Q•0.90
$T_1^{dd}(Me)$-10%	12.5	15.5	14.0	9.49	15.2	
$T_1^{dd}(CH)$+10%	±0.5	±0.7	±0.6	±0.62	±0.7	Q•0.82
$T_1^{dd}(Me)$	12.5	15.5	14.0	9.60	15.1	
$T_1^{dd}(CH)$	±0.5	±0.7	±0.7	±0.54	±0.7	Q

Tab. 9-12. Aktivierungsparameter E_a(in kJ/mol) der molekularen Bewegung und Aktivierungsparameter V_o(in kJ/mol) der internen Rotation für o-Xylol aus einer Arrhenius-Auftragung der Rotationsdiffusionskonstanten bzw. der Sprungraten (aus Tab. 9-10a und 9-10b) für variierte experimentelle dipolare Relaxationszeiten der Methyl-, $T_1^{dd}(Me)$, und der Methinkohlenstoffatome, $T_1^{dd}(CH)$. Am Tabellenende sind zum Vergleich die Aktivierungsparameter angegeben, die sich aus den ursprünglichenRelaxationszeiten ergeben hatten.

um 32 bis 35 % (19 bis 21 %, 10 bis 11 %), wenn sich der Quotient um den Faktor 1.22 wegen T_1^{dd}(Me)+10 % und T_1^{dd}(CH)-10 %
(1.10 wegen T_1^{dd}(Me)+10 % und T_1^{dd}(CH)+ 0 %,
(1.11 wegen T_1^{dd}(Me)+ 0 % und T_1^{dd}(CH)-10 %)
vergrößert. Umgekehrt verkleinert sich die Sprungrate der behindert rotierenden Methylgruppe des o-Xylols
um 7.8 bis 8.7 % (17 bis 18 %, 24 bis 25 %), wenn sich der Quotient um den Faktor 0.91 wegen T_1^{dd}(Me)+ 0 % und T_1^{dd}(CH)+10 %
(0.90 wegen T_1^{dd}(Me)-10 % und T_1^{dd}(CH)+ 0 %,
(0.82 wegen T_1^{dd}(Me)-10 % und T_1^{dd}(CH)+10 %)
verkleinert. Da die aufgeführten prozentualen Veränderungen der Sprungraten bei allen Temperaturen auftreten, unterscheiden sich die Aktivierungsparameter V_o für die behindert rotierenden Methylgruppen des o-Xylols (Tab. 9-12), wie in allen bisher genannten Fällen, nur geringfügig von den ursprünglichen Werten: Die Arrhenius-Geraden sind gegenüber den ursprünglichen Geraden um die oben angegebenen Prozentsätze zu größeren bzw. kleineren Werten der Sprungraten verschoben.

Weitreichender als bei den Sprungraten der behindert rotierenden Methylgruppen des o-Xylols wirken sich Änderungen des Quotienten $T_1^{dd}(Me)/T_1^{dd}(CH)$ auf die Sprungraten der unbehindert rotierenden Methylgruppe des Toluols aus: Erstens sind die Änderungen der Sprungraten fast in allen Fällen größer und zweitens temperaturabhängig, wobei sich für die geringeren Temperaturen erheblich größere positive bzw. negative prozentuale Veränderungen ergeben als für die Sprungraten der Methylgruppen des o-Xylols. Für das isotrope Bewegungsmodell nimmt der Aktivierungsparameter V_o für die interne Rotation der Methylgruppe des Toluols mit zunehmender Größe des Quotienten ab; mit abneh-

mender Größe des Quotienten nimmt der Aktivierungsparamter zu (Tab. 9-11). Für das ellipsoide Bewegungsmodell sind die Aktivierungsparameter geringer als für das isotrope Bewegungsmodell, ohne aber im Falle eines abnehmenden Quotienten - wie für den ursprünglichen Quotienten - Null zu werden. Im Falle eines zunehmenden Quotienten ergeben sich für die Aktivierungsparameter - als Folge der Temperaturabhängigkeit des Quotienten - negative Werte.

Zusammenfassend ergibt sich: Systematische Veränderungen in den experimentellen dipolaren Relaxationszeiten für die Ring- und Methylkohlenstoffatome innerhalb des Meßfehlers wirken sich nur auf die Absolutwerte der Rotationsdiffusionskonstanten und Sprungraten behindert rotierender Methylgruppen aus, führen aber zu den gleichen Aktivierungsparametern für die molekulare und interne behinderte Rotation. Dagegen wirken sich die gleichen Veränderungen der experimentellen dipolaren Relaxationszeiten auch auf die Aktivierungsparameter unbehindert rotierender Methylgruppen aus. Dabei können, wenn der Wert des Quotienten $T_1^{dd}(Me)/T_1^{dd}(CH)$ abnimmt - auch bei Berücksichtigung der Bewegungsanisotropie - Rotationsbehinderungen vorgetäuscht werden. Nimmt der Wert des Quotienten zu, kann der Fehler für die Aktivierungsparameter sehr groß werden. Der letzte Fall tritt dann auf, wenn die interne Rotation aufgrund des Quotientenwertes unbehindert sein müßte. Da für diesen Fall das Rotationsdiffusionsmodell nicht mehr zutrifft und somit auch keine quantitativen Aussagen darüber gemacht werden können, wie nahe der Aktivierungsparameter beim Wert Null liegt (Abschnitt 8.6.2), ist dieser systematische Fehler für quantitative Untersuchungen mit dem Rotationsidffusionsmodell bedeutungslos.

Die Rechenergebnisse in den Tabellen 9-9a bis 9-10b bestätigen noch eine Erwartung, die sich aufgrund des theoretischen Zusammenhangs zwischen der Relaxationszeit eines Methylkohlenstoffatoms und der Methylsprungrate ergibt: Veränderte Relaxationszeiten der Methylkohlenstoffatome und unveränderte Relaxationszeiten der Ringkohlenstoffatome $\left(T_1^{dd}(Me)\pm10\%,\ T_1^{dd}(CH)+0\%\right)$ ändern nicht die Werte der Rotationsdiffusionskonstanten sondern nur die Werte der Methylsprungraten. Dagegen führen unveränderte Relaxationszeiten der Methylkohlenstoffatome und veränderte Werte der Ringkohlenstoffatome $\left(T_1^{dd}(Me)+0\%,\ T_1^{dd}(CH)\pm10\%\right)$ nicht nur zu entsprechenden Änderungen der Rotationsdiffusionskonstanten sondern auch zusätzlich zu Änderungen der Sprungraten. Jeder Fehler an der Berechnung der Gesamtbewegung geht also in die Berechnung der internen Rotation ein, da die Methylkohlenstoffatome nicht nur durch die interne Bewegung sondern auch durch die molekulare Gesamtbewegung relaxieren. Umgekehrt sind die Rotationsdiffusionskonstanten relativ unempfindlich gegenüber den Sprungraten. Abweichungen in den Relaxationszeiten wirken sich damit in gleicher Weise auf die Rotationsdiffusionskonstanten und Sprungraten aus wie Abweichungen von den optimierten Molekülgeometrien (Abschnitt 9.2): Veränderte Geometrien des Molekülgerüstes (CH-Abstände der Methinkohlenstoffatome) verändern die Werte der Rotationsdiffusionskonstanten und Sprungraten; veränderte Geometrien der Methylgruppe (Bindungswinkel) beeinflussen nur die Sprungraten.

10 Experimenteller Teil (Spin-Gitter-Relaxationszeiten und NOE-Faktoren)

10.1 Probenpräparation

Die käuflichen Methylbenzole (Riedel-de Haen, Hannover) wurden zur Entfernung von Wasserresten mit Lithiumaluminiumhydrid behandelt {40} und anschließend über eine 1 m lange Füllkörperkolonne im Rücklaufverhältnis 1:50 in einer Stickstoffathmosphäre destilliert. Die mittlere Franktion des Aromaten wurde mehrfach im Hochvakuum entgast und destilliert bevor sie in die NMR-Röhrchen destilliert wurden {40}. Die NMR-Röhrchen (Wilmad, USA) hatten einen äußeren Durchmesser von 7.5 mm. Das Probenvolumen wurde auf die Spulenhöhe des NMR-Probenkopfes begrenzt, indem das NMR-Röhrchen in einer etwas geringeren Höhe als die Spulenhöhe durch Erwärmen auf einen Durchmesser von etwa 1 mm begrenzt wurde {2,58,59}. Auf diese Weise sollten Fehler durch Inhomogenitäten des B_1-Feldes (Abschnitt 10.5.4), durch Diffusion und durch einen Molekülaustausch zwischen flüssiger und gasförmiger Phase vermindert werden (Abschnitt 10.5.1). Die Röhrchen wurden mit Hilfe von breiten Teflonringen in NMR-Röhrchen mit einem äußeren Durchmesser von 10 mm zentriert. In den 10 mm Röhrchen befand sich als Lock- und Referenzsubstanz Chloroform-d_3. Für Messungen bei Temperaturen unter 233 K wurde Methylenchlorid-d_2 benutzt.

10.2 Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeiten

Alle Messungen wurden mit dem Kernresonanz-Impulsspektrometer SXP 4-100 der Firma Bruker, Karlsruhe, unter Breitband-Rausch-Entkoppelung durchgeführt. Die Feldstärke des Hochauflösungsmagneten betrug 2.114 T, entsprechend 22.63 MHz für die ^{13}C-Resonanzen.

Die Temperierung der NMR-Röhrchen erfolgte durch vorbeiströmende gekühlte oder erwärmte Druckluft als Trägergas mit der automatischen Temperiereinheit B-ST 100/700 der Firma Bruker. Erwärmt wurde die Druckluft durch eine Heizspirale im Probenarm; gekühlt, indem die Druckluft durch eine Kupferspirale gepreßt wurde, die in flüssigen Stickstoff tauchte. Die Temperatur am Probenort wurde vor und nach den Messungen mit einem kalibrierten Kupfer-Konstantan-Thermoelement kontrolliert; ihre Meßgenauigkeit und Konstanz betrug etwa ±1 K. Die Temperiereinheit wurde so umgebaut, daß ein 50 ℓ Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff als Vorratsgefäß benutzt werden konnte. Aus diesem Vorratsgefäß wurde der flüssige Stickstoff automatisch in den eigentlichen Kühldewar für das Trägergas übergepumpt. Dadurch waren ununterbrochene Meßzeiten von etwa 48 h bei 283 K und von etwa 24 h bei 243 K möglich. Um zu vermeiden, daß die Kühlspirale für das Trägergas durch Wasserreste im Trägergas bei den Langzeitmessungen verstopfte, wurde die Druckluft mit dem Lufttrockner HF 200 der Firma Cambridge Instruments,Dortmund, getrocknet.

Zur Bestimmung von Spin-Gitter-Relaxationszeiten sind eine Reihe von Verfahren entwickelt worden {49,121,125,175}. Hier wurde die Inversions-Erholungs-Technik {38,64,169} benutzt.

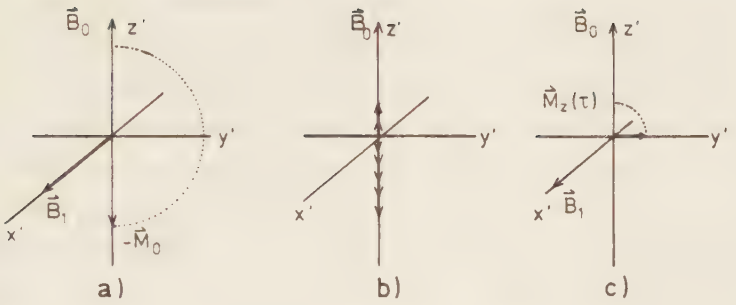


Abb. 10-1. Prinzip des Inversions-Erholungs-Experimentes zur Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1: a) 180°-Puls zur Einstellung der Anfangsbedingung $M(0)=-M_0$, b) Spin-Gitter-Relaxation während der Zeit τ, c) 90°-Meßpuls zur Bestimmung von $M_z(\tau)$.

Diese Technik ist in geringerem Maße für systematische Fehler anfällig als andere Pulstechniken, ermöglicht auch die Messung kurzer Relaxationszeiten (<5 s), erfordert aber längere Meßzeiten {116,125}. Der Name kennzeichnet den zeitlichen Ablauf des Verfahrens (Abb. 10-1): Durch einen 180°-Puls wird die Gleichgewichtsmagnetisierung M_0 (Abschnitt 2.1) und damit die Boltzmann-Verteilung invertiert (Abb. 10-1a). In der anschließenden Spin-Gitter-Relaxation kehrt die Magnetisierung zu ihrem Gleichgewichtswert zurück (Abb. 10-1b). Bevor dieser Zustand erreicht ist, wird durch einen 90°-Meßpuls ein Kerninduktionssignal ausgelöst (Abb. 10-1c), das zum NMR-Spektrum Fouriertransformiert wird (Abb. 2-2). Aus Abbildung 10-1 ist zu erken-

nen, daß die Resonanzlinie eines individuellen Kernes negativ oder positiv erscheint, je nachdem ob der Meßpuls vor oder nach dem Nulldurchgang der Magnetisierung ausgesandt wird. Die Intensität des Signals entspricht der Magnetisierung $M_z(\tau)$, wobei τ die variable Zeit nach dem anfänglichen 180°-Puls bedeutet. Die Signalintensität $M_z(\tau)$ ist bestimmt durch die individuelle Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 und ergibt sich durch Integration von Gl. (2.5) mit der Anfangsbedingung $M_z = -M_o$ für $\tau = 0$ zu

$$M_z(\tau) = M_o(1 - 2\exp(-\tau/T_1)). \qquad (10.1)$$

Wegen des normalerweise geringen Signal-Rausch-Verhältnisses nach der Messung eines ^{13}C-NMR-Spektrums muß der gesamte Vorgang zur Messung von $M_z(\tau)$ mehrmals (n mal) wiederholt und das FID-Signal vor der Fouriertransformation akkumuliert werden. Um sicherzustellen, daß die Magnetisierung nach dem 180°-Puls den Wert $-M_o$ erreichen kann, muß sie zuvor wieder den Gleichgewichtswert von $+M_o$ erreicht haben. Daher ist eine Wartezeit vor dem nächsten 180°-Puls erforderlich, die mindestens $5T_1^{max}$ beträgt, da nur dann der Gleichgewichtszustand mit Sicherheit wieder erreicht ist (Abschnitt 10.5.3). Dabei ist T_1^{max} die längste Relaxationszeit eines Kerns der Meßprobe. Das Experiment ist daher durch die Pulssequenz

$$(180^\circ - \tau - 90^\circ - 5T_1^{max})_n \qquad (10.2)$$

charakterisiert.

Zur Berechnung der Spin-Gitter-Relaxationszeit (Ab-

schnitt 10.3) nach Gl. (10.1) muß $M_z(\tau)$ zu m verschiedenen Zeiten bestimmt werden. Im Laufe eines T_1-Experimentes muß daher die Pulssequenz (10.2) (n·m)-mal durchlaufen werden. Da die längste T_1-Zeit je nach Meßtemperatur und Meßprobe bis zu 90 s betrug (Tab. 7-1 bis 7-9), ergab sich im Extremfall eine Zykluszeit von mindestens (450+τ) s, die (n·m)-mal durchlaufen werden mußte.

Die Wartezeiten τ wurden zwischen 0.01 s und dem fünffachen Wert der längsten T_1-Zeit der Moleküle variiert. Vorgegeben wurden jeweils in statistischer und sinnvoller Verteilung in Abhängigkeit von den individuellen T_1-Werten der einzelnen Methylbenzole bis zu m=29 verschiedene τ-Werte. Je nach Anzahl der ^{13}C-Signale der Methylbenzole mußte jede einzelne Pulssequenz bis zu n=7-mal durchlaufen werden. Im Extremfall ergab sich eine Meßzeit von 25 h.

Die Pulslänge für einen 90°-Puls wurde wöchentlich über die 180°-Pulslänge bestimmt. Sie betrug annähernd (über einen Zeitraum von drei Jahren) bei dem hier benutzten Pulsspektrometer konstant 10 µs.

Die gesamte Messung wurde über einen Rechner (BNC-12) der Firma Nicolet, Offenbach, gesteuert. Alle FID-Signale wurden nach der Akkumulation auf einer Magnetplatte (Nicolet 294 Disksystem) gespeichert, wobei für jedes FID-Signal 16 K Datenpunkte zur Verfügung standen, so daß 8 K Datenpunkte in dem transformierten, phasenkorrigierten Realteil eines Spektrums erhalten wurden (ca. 0.37 Hz pro Datenpunkt bei einer gewählten Sweepweite von 3000 Hz pro Spektrum). Nach der Fouriertransformation wurden die Spektren nach den Wartezeiten τ

sortiert und versetzt aufgezeichnet. Ein Beispiel für eine solche computergesteuerte Serie von 29 Inversions-Erholungs-Experimenten ist in Abbildung 10-2 wiedergegeben. Bedingt durch die Speicherkapazität der Magnetplatten war die Anzahl von 29 die maximal mögliche Anzahl der Experimente.

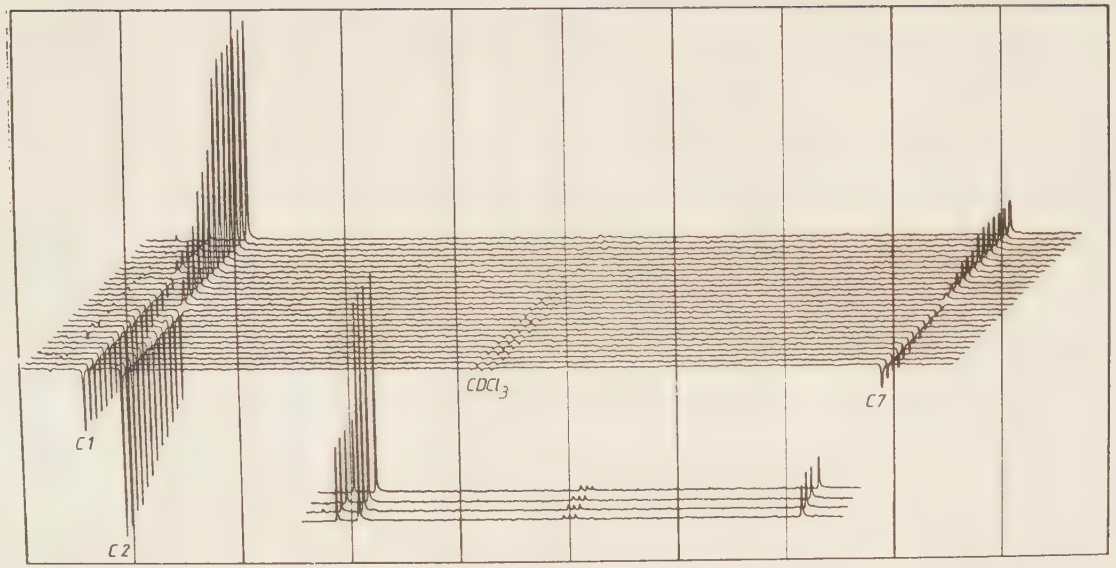


Abb. 10-2. Computergesteuerte Serie von 29 Inversions-Erholungs-Experimenten mit p-Xylol bei 303 K. Die Pulssequenz (10.2) wurde siebenmal durchlaufen. Die unteren vier Spektren wurden bei einer Wartezeit von $5T_1^{max}$=400 s aufgenommen, die Wartezeiten der übrigen Spektren lagen zwischen 0.8 und 180 s.

10.3 Berechnung der Spin-Gitter-Relaxationszeiten

Zur Berechnung der T_1-Zeiten wurden nach einer rechnerischen Grundlinienkorrektur die Signalflächen der auf der Magnetplatte abgespeicherten Spektren berechnet und diese Meßwerte $S(\tau)$ - die den Magnetisierungen $M_z(\tau)$ proportional sind {122} - an die Relaxationsfunktion (10.1) angepaßt. Dazu wurden in dem Ausdruck

$$S(\tau) = A\{1 - 2\exp(-\tau/T_1)\} \qquad (10.3)$$

die Parameter A und T_1 auf iterative Weise optimiert bis die Summe der Abweichungsquadrate sich um weniger als 0.1 % änderte. Wich ein Datenpunkt um mehr als die doppelte Standardabweichung von dem theoretischen Wert ab, wurde der entsprechende Meßwert eliminiert und die Iteration wiederholt. Alle Rechnungen wurden mit den auf den Magnetplatten gespeicherten Meßdaten mit dem schon erwähnten Prozeßrechner BNC-12 und einem Softwarepaket (B14-16108) der Firma Bruker durchgeführt.

Die Auswertungsmethode ist genauer {69,124,140,149} als die Methode, bei der die Parameter der Relaxationsfunktion (10.3) nach Linearisierung durch Logarithmieren bestimmt werden. Im Gegensatz zu einer linearen Anpassung der Datenpunkte aus Inversions-Erholungs-Experimenten können aber bei einer exponentiellen Anpassung erhebliche systematische Fehler auftreten, wenn die Pulslänge (Abschnitt 10.5.2) nicht derjenigen für einen 180°-Puls entspricht {149}.

Jede T_1-Messung wurde für jedes Molekül und jede Temperatur fünf- bis zehnmal wiederholt. Die Reproduzierbarkeit der ermittelten T_1-Zeiten war in allen Fällen besser als 5 %.

10.4 NOE-Messungen

Zur Berechnung der dipolaren Spin-Gitter-Relaxationszeiten sind neben den Spin-Gitter-Relaxationszeiten die Kern-Overhauser-Faktoren η_c erforderlich (Abschnitt 2.4.2). Die Kern-Overhauser-Faktoren werden durch Vergleich der Signalintensitäten von ^{1}H-gekoppelten ($M_{o,gek}$) und ^{1}H-entkoppelten ($M_{o,entk}$) ^{13}C-Resonanzlinien bestimmt. Sie berechnen sich nach

$$\eta_c = (M_{o,entk}/M_{o,gek}) - 1. \qquad (10.4)$$

Die Signalintensitäten müssen in beiden Fällen im ausrelaxierten Zustand aufgenommen werden. Anderenfalls ergeben sich für die Relaxationsfunktion (10.1) und damit für η_c Verfälschungen.

Im Falle der Relaxationsexperimente ist es ausreichend, die Gleichgewichtsmagnetisierung $M_{o,entk}$ nach einer Wartezeit von $5T_1^{max}$ zu bestimmen (Abschnitt 10.2). Diese Zeit ist dagegen zu kurz, um die Gleichgewichtsmagnetisierung $M_{o,gek}$ in gekoppelten Spinsystemen zu bestimmen {35}: Ist nämlich die ^{1}H-Relaxationszeit in einem ^{13}C-^{1}H-gekoppelten Spinsystem länger als die ^{13}C-Relaxationszeit, so folgt die Intensität des ^{13}C-Signals nach einer Störung der Gleichgewichtsverteilung nicht einer exponentiellen Wachstumsfunktion. Vielmehr schwingt die Intensität über den Gleichgewichtswert $M_{o,gek}$ hinaus und kehrt dann von größeren Werten asymptotisch zum Grenzwert zurück. Daher muß bei der Aufnahme gekoppelter ^{13}C-Spektren zur Bestimmung der Gleichgewichtsmagnetisierung eine längere Wartezeit zwischen den einzelnen Messungen einer Spektrenakkumulation eingehalten werden: Der zehnfache Wert der längsten ^{13}C-Relaxationszeit hat sich als ausreichend erwiesen {35,79}.

Die für die Berechnung der NOE-Faktoren erforderlichen ^{13}C-Signalintensitäten lassen sich in der Regel nicht so genau bestimmen wie die Intensitäten in den entkoppelten Spektren: Die Siganale sind kleiner als die der entkoppelten Spektren (im Extremfall - bei ausschließlich dipolarer Relaxation - um den Faktor 2.988). Zusätzlich spalten die Signale in Multipletts auf und die Fläche des zu bestimmenden Signals verteilt sich auf verschiedene Linien, die sich zudem noch überlagern können. Daher ist für ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis eine erheblich größere Anzahl von Spektrenakkumulationen erforderlich als im entkoppelten Fall (Faktor 20). Durch ein sogenanntes "gated-decoupling"-Experiment {103}, bei dem der Breitband-Entkoppler nur während der Messung des FID-Signals eingeschaltet ist, ließen sich diese Probleme umgehen. Eine entsprechende apparativ elektronische Ausrüstung stand hier nicht zur Verfügung, so daß längere Meßzeiten in Kauf genommen werden mußten.

Der NOE-Faktor wurde aus jeweils fünf bis zehn Messungen der Signalintensitäten der entkoppelten und gekoppelten Spektren (mit unterschiedlicher Anzahl von Akkumulationen) bestimmt. Für die Intensitäten in den gekoppelten Spektren ließen sich statistische Schwankungen der Signalintensitäten einzelner Linien ausmitteln, indem mit einem gemittelten Wert gerechnet wurde, der durch einen ^{13}C-Kern hervorgerufen wird. Dies ist möglich, da in den gekoppelten Spektren keine Kern-Overhauser-Verstärkung auftritt. Die Fläche eines Multipletts muß daher direkt proportional zur Anzahl der sie verursachenden Kerne im untersuchten Molekül sein.

Die Reproduzierbarkeit des Wertes für den NOE-Faktor lag zwischen 5 und 10 %.

10.5 Systematische Fehler

10.5.1 Geometrie und Zustand der Probe

Von verschiedenen Autoren {9,58,59,114,116,176} ist untersucht worden, in welcher Weise sich die Diffusion von Molekülen in und aus dem Anregungsbereich der Senderspule auf die gemessene Relaxationszeit auswirkt. Dabei ergab sich, daß besonders für die langen Relaxationszeiten durch molekulare Diffusion große systematische Fehler hervorgerufen werden können, die kürzere Relaxationszeiten vortäuschen. Das trifft besonders für Einspulenspektrometer zu, da in diesem Fall der homogene Bereich des B_1-Feldes kleiner ist als bei einer Kreuzspulenanordnung {9}.

Die entsprechenden Abweichungen treten auch bei dem hier benutzten Einspulenspektrometer auf. Das ist der Tabelle 10-1 zu entnehmen, in der die gemessenen T_1-Zeiten (für jeweils nur eine Messung) bei unterschiedlichen Füllhöhen des Probenröhrchens mit p-Xylol angegeben sind:

	Probenhöhe/mm					
C-Atom	15[a]	15	20	25	30	45
C1,C4	78	52	49	37	35	29
C2,C3,C5,C6	16	17	17	16	16	14
C7,C8	12	11	11	10	10	11

Tab. 10-1. Spin-Gitter-Relaxationszeiten (in s aus jeweils einer Messung) für p-Xylol bei 303 K mit unterschiedlichen Füllhöhen des Probenröhrchens und nicht entgasten Proben.
[a] Werte der Tabelle 7-4 (entgaste Probe, Probenröhrchen in 15 mm Höhe auf 1 mm verengt).

Für Probenhöhen, die deutlich oberhalb der Spulenhöhe (16 mm) des Spektrometers liegen, treten für die längeren Relaxationszeiten der quartären Kohlenstoffatome erhebliche Abweichungen auf. Eine Verkürzung der Relaxationszeit kann auch durch einen Molekülaustausch zwischen flüssiger und gasförmiger Phase und der durch schnelle Spin-Rotation-Relaxation in der Gasphase verursacht werden {2,59}. Dieser systematische Fehler sollte sich besonders dann bemerkbar machen, wenn sich oberhalb einer flüssigen Probe ein großes freies Volumen befindet und die Probe im Vakuum entgast wurde. Das Probenvolumen wurde daher - wie in Abschnitt 10.1 beschrieben - durch Verengung des Probenröhrchens auf den Spulenbereich beschränkt. Die Relaxationszeit der quartären Kohlenstoffatome des p-Xylols nimmt für diese Probengeometrie im Vergleich zu einem unbeschränkten Volumen stark zu (Tab. 10.1). Diese Zunahme wird aber sicher zusätzlich durch die Entgasung der Probe verursacht, da die paramagnetischen Relaxationsbeiträge (Abschnitt 2.3.7) durch atmosphärischen Sauerstoff für ^{13}C-Kerne in der Größenordnung von 100 s liegen {92,114} und sich daher bei den hohen Relaxationszeiten quartärer Kohlenstoffatome auswirken müssen.

Da die Relaxationsraten von der molekularen Bewegung abhängen, spielt normalerweise auch das Lösungsmittel und die Probenkonzentration eine Rolle, weil dadurch die Viskosität, Dichte und intermolekulare Wechselwirkungen beeinflußt werden. Lösungsmitteleffekte brauchen für die vorliegenden Messungen in reinen Flüssigkeiten nicht berücksichtigt zu werden. Dagegen ist die Temperaturkonstanz während der Messung und die Bestimmung der Meßtemperatur bei den diffusionskontrollierten Dipol-Dipol-Relaxationsmechanismen von großer Bedeutung. Kleine Tem-

peraturschwankungen (3 bis 5 K) können in Abhängigkeit von der Größe des Aktivierungsparameters der Rotationsdiffusion die Spin-Gitter-Relaxationszeiten um über 10 % verändern [116].

10.5.2 Pulslänge

Eine der Hauptursachen für systematische Fehler bei T_1-Messungen sind nichtexakte Pulslängen und unzureichende Intensitäten B_1 des Störfeldes. Mehrere Autoren [37,41,66,67,94, 116,140,176] haben analytische Ausdrücke für die Zeitabhängigkeit der Magnetisierung im Falle dieser Unzulänglichkeiten formuliert. Dabei zeigt sich, daß Abweichungen in der Pulslänge für einen 180°-Puls die T_1-Werte aus Inversions-Erholungs-Experimenten nicht verfälscht. Dagegen ergeben sich signifikante Schwankungen in den T_1-Werten, wenn die Pulslänge kürzer oder länger als die Zeit ist, die einer 90°-Auslenkung der Magnetisierung entspricht: Der T_1-Wert nimmt mit zunehmender Auslenkung der Magnetisierung zu und umgekehrt [116]. Daher ist es erforderlich, die Pulslänge für den 90°-Puls genau (< ±1µs) zu bestimmen und regelmäßig zu kontrollieren (Abschnitt 10.2).

Erhebliche Fehler in den T_1-Werten können auftreten, wenn die Intensität B_1 des Störfeldes nicht sehr viel größer ist als der beobachtete Frequenzbereich (Sweepweite). Kerne am Ende des Frequenzbereiches werden dann in geringerem Maße angeregt und treten mit geringeren Signalintensitäten auf als Kerne mit kleinerer Frequenzdifferenz zur eingestrahlten Störfrequenz (Trägerfrequenz). Bei dem hier benutzten Gerät beträgt die Pulslänge für einen 180°-Puls etwa 20 µs und die beobachtete

spektrale Breite etwa 3000 Hz. Einem 20 µs-Puls entspricht ein Störfeld B_1 von 2.3 mT, während eine spektrale Breite von 3000 Hz nur einen Bereich von 0.28 mT umfaßt. B_1 ist also für die hier durchgeführten Messungen sehr viel größer als die spektrale Breite, so daß alle Kerne im beobachteten Frequenzbereich in gleicher Weise angeregt werden. Nichtlineare und unkorrigierbare Phasenfehler, die durch unzureichende Intensitäten des Störfeldes über transversale Komponenten nach dem 180°-Puls verursacht werden {125}, können daher ebenfalls nicht auftreten.

10.5.3 Wartezeiten in der Pulssequenz

Normalerweise sind während einer Langzeitmessung nicht alle experimentellen Parameter (Feldstabilität, Feldhomogenität, Auflösung, Empfindlichkeit etc.) konstant. Die Wartezeiten τ zwischen 180°- und 90°-Puls wurden daher innerhalb einer Meßreihe (mit 29 Inversions-Erholungs-Experimenten) statistisch verteilt. Dadurch ergäben systematische Änderungen der Geräteparameter innerhalb der Meßzeit eine Streuung der Magnetisierungsdaten, führten aber nicht zu einer systematischen Abweichung von der Wachstumsfunktion (10.1). Zusätzlich wurden innerhalb einer Meßreihe die Gleichgewichtsmagnetisierungen M_o (mit $\tau = 5T^{max}$) - statistisch verteilt - mehrmals gemessen. An den Spektren (Beispiel: Abb. 10-2) und dem Ausdruck für die Signalflächen waren keine systematischen Änderungen in Abhängigkeit von der Meßdauer zu erkennen.

Zwischen den Pulssequenzen sind Wartezeiten erforderlich,

damit die Gleichgewichtsmagnetisierung vor der nächsten Pulssequenz erreicht wird (Abschnitt 10.2). Die meisten Autoren benutzten einen Wert zwischen der vier- und fünffachen Länge der längsten Relaxationszeit T_1^{max}, der Meßprobe, die sich als ausreichend erwiesen hat {116,140}.

10.5.4 Andere Parameter

Wegen der langen Meßzeiten reagieren T_1-Experimente besonders empfindlich auf kurz- und langzeitige Änderungen von Spektrometerparametern. Zu nennen wären die Homogenität des B_0- und B_1-Feldes.

Abbildung 10-3 zeigt einen Stabilitätstest über 12 h mit einer Standardprobe von Benzol in Benzol-d_6. Dabei wurden alternierend sehr kurze (1 ms) und sehr lange ($5T_1^{max}$ = 150 s) τ-Werte benutzt. Die Langzeitstabilität des Spektrometers ist, wie sich aus der Abbildung ergibt, nicht sehr gut: Auflösung und/oder Empfindlichkeit sind während der Meßdauer nicht konstant. Daher wurde die Berechnung der T_1-Zeiten nicht über die Signalintensitäten sondern über die Signalflächen vorgenommen (Abschnitt 10.3); womit sich allerdings Änderungen in der Spektrometerempfindlichkeit auch nicht kompensieren lassen.

Bei sehr scharfen Resonanzlinien kann die Anzahl der Datenpunkte pro Resonanzlinie für eine genaue Flächenberechnung unzureichend sein. Die Resonanzlinien wurden daher in allen Fällen durch Multiplikation der Kerninduktionssignale mit exp(-5) verbreitert.

Inhomogenitäten des B_1-Feldes bei Einspulenspektrometern {9,165} lassen sich durch die Probengeometrie minimieren (Abschnitt 10.1 und 10.5.1). Die Homogenität des B_1-Feldes über den Probenbereich läßt sich überprüfen, indem die Kerninduktionssignale nach der Pulssequenz $180^\circ - \tau - 90^\circ$ für $\tau \ll T_1$ und $\tau \ll T_1$ verglichen werden {58}: Die Amplituden der Signale hatten entgegengesetztes Vorzeichen, waren aber - entsprechend einer guten Homogenität des B_1-Feldes - gleich groß.

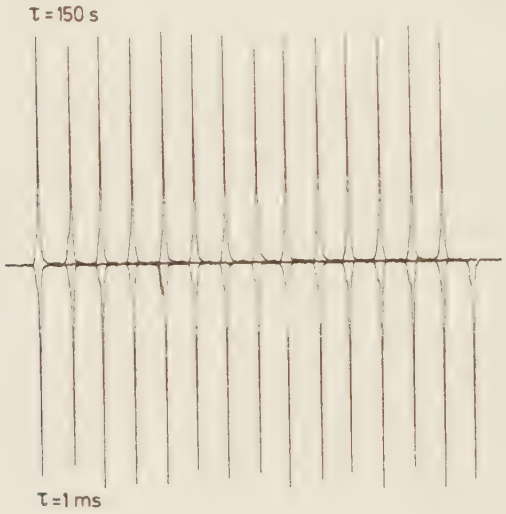


Abb. 10-3. Stabilitätstest über 12h mit C_6H_6/C_6D_6 (4:1, v/v). Die ^{13}C-Signale wurden mit einer $(180^\circ-\tau-90^\circ-5T_1^{max})$-Pulssequenz ($\tau$ alternierend 1 ms und 150 s) aufgenommen und horizontal versetzt aufgezeichnet.

11 Zusammenfassung

Die Gleichungen von Woessner zur Berechnung von intramolekularen dipolaren Spin-Gitter-Relaxationszeiten für Moleküle mit intern rotierenden Methylgruppen wurden innerhalb des Rotationsdiffusionsmodells auf den allgemeinsten Fall erweitert (anisotrope rotatorische Molekülbewegung, interne Rotationen um beliebig orientierte aber starre Achsen, Spin-Paare mit zeitabhängigem internuklearen Abstand als Folge der internen Rotation). Die internen Rotationen sollten unabhängig voneinander und unabhängig von der molekularen Gesamtbewegung erfolgen. Von den möglichen Modellen für die internen Rotationen innerhalb des Rotationsdiffusionsmodells wurde ein Sprungmodell mit Sprüngen zwischen drei Positionen, von denen zwei äquivalent sind, benutzt.

Die resultierende Gleichung ließ sich nach den entsprechenden Vereinfachungen in alle spezielleren Literaturgleichungen überführen. Abweichungen ergaben sich zu der bisher allgemeinsten Gleichung (beliebiger Winkel der internen Rotationsachse zu den Achsen eines axialsymmetrischen Ellipsoids, Woessner 1969). Ursache ist das innerhalb des Sprungmodells inkonsistente zeitliche Mittelungsverfahren von Woessner.

Die üblichen semiquantitativen Auswertungen von temperaturabhängig gemessenen dipolaren ^{13}C-Spin-Gitter-Relaxationszeiten flüssiger Methylbenzole (Toluol, Xylole, Tri- und Tetramethylbenzole) mit angenommenen isotropen molekularen Bewegungen ermöglichten keine zuverlässigen Aussagen über die unterschiedlichen Rotationsbehinderungen der Methylgruppen und über bevorzugte molekulare Rotationsachsen.

Zur quantitativen Auswertung der experimentellen Daten mit dem neuen Formalismus wurden zwei Optimierungsverfahren benutzt: das Simplex-Verfahren und ein schneller konvergierendes quasi-Newton-Verfahren. Angenommen wurde dabei, daß die Hauptachsen des Rotations-Diffusions-Tensors und damit die Rotationsachsen mit dem Trägheitsachsensystem zusammenfallen (z-Achse: Hauptachse, x-Achse: in der Molekülebene und senkrecht zur Hauptachse, y-Achse: senkrecht zur Molekülebene). Die Rotationsdiffusionskonstanten R_x, R_y und R_z geben dann an, wie schnell sich das Molekül um seine drei Haupträgheitsachsen dreht.

Da die Geometrien der Moleküle für die Berechnung der Methylsprungraten und der Rotationsdiffusionskonstanten eine wesentliche Rolle spielen, wurden die Molekülgeometrien vor den Rechnungen nach der MNDO-Methode und dem Davidon-Fletcher-Powell-Algorithmus optimiert. Die berechneten Molekülgeometrien stimmten gut mit experimentellen Literaturdaten überein und reproduzierten bezüglich Bindungslängen und Bindungswinkeln die drei möglichen Methylgruppentypen in den Methylbenzolen (Typ 1a: isolierte Methylgruppen, Typ 1b: beidseitig von mindestens einer Methylgruppe benachbarte Methylgruppen, Typ 2: isolierte orthoständige Methylgruppen sowie endständige Methylgruppen bei Mehrfachsubstitution an benachbarten Ringkohlenstoffatomen). Bei den Methylgruppen des Typs 1 war eine freiere Rotation zu erwarten als bei denen des Typs 2.

Bei der Optimierung der Rotationsdiffusionskonstanten und der Methylsprungraten ergab sich:

1. In allen Fällen führten die Optimierungen für eine der drei möglichen axialsymmetrischen ellipsoiden Bewegungen ($R_x=R_z$) und in den meisten Fällen für die völlig anisotrope Bewegung ($R_x\neq R_y\neq R_z$) zu physikalisch sinnlosen Ergebnissen. Ursache war eine langgestreckte Schlucht für die bei dem Optimierungsverfahren zu minimierende Zielfunktion (Summe der relativen Abweichungsquadrate zwischen theoretischen und experimentellen Relaxationsraten). Selbst bei großer prozentualer Veränderung eines Parameters veränderte sich daher, bei entsprechender Veränderung eines zweiten Parameters, der Zielfunktionswert nur unwesentlich.

2. Eine quantitative Auswertung von dipolaren Relaxationszeiten unter Berücksichtigung der völligen Bewegungsanisotropie ist daher - zumindest bei den Methylbenzolen - erst aussichtsreich, wenn der derzeit erreichbare experimentelle Fehler für die dipolaren Relaxationszeiten von etwa 10 % um mindestens eine Zehnerpotenz gesenkt werden kann. Das ergab sich auch als mit vorgegebenen Rotationsdiffusionskonstanten und Methylsprungraten dipolare Relaxationszeiten berechnet wurden, die als experi-

mentelle Werte behandelt wurden.

3. Für die axialsymmetrischen ellipsoiden Bewegungen $R_x=R_y\neq R_z$ und $R_x\neq R_y=R_z$ nahmen die Zielfunktionswerte (abgesehen vom Hemimellitol, Mesitylen und Prehnitol) im Vergleich zu den isotropen Bewegungen stark ab. Ein signifikanter Unterschied in den theoretischen dipolaren Relaxationszeiten für die beiden axialsymmetrischen Ellipsoide und - soweit berechenbar - den völlig anisotropen Bewegungen trat in keinem Fall auf.

   Aus den Ergebnissen ließ sich aber noch eine deutliche Bewegungsanisotropie in Abhängigkeit von der Molekülgeometrie ablesen: Mit zunehmender Ausdehnung des Moleküls in x-Richtung nimmt die Rotation um die z-Achse auf Kosten der Rotation um die x-Achse ab. Fraglich blieb, inwieweit die Abstufung der Bewegungsanisotropie durch bevorzugte (und in den meisten Fällen nicht berechenbare) Rotationen um die y-Achse verfälscht wird.

4. Die erhaltene Abstufung der Bewegungsanisotropie wird nicht allein durch Trägheitseffekte bestimmt; das ergab sich aus einem Vergleich der experimentellen Korrelationszeiten mit den theoretischen Reorientierungszeiten frei rotierender Gasmoleküle (CHI-Test) und aus einer Arrhenius-Auftragung der Rotationsdiffusionskonstanten: Die Aktivierungsparameter der molekularen Bewegung nehmen nicht - wie für eine allein durch Trägheitseffekte bestimmte molekulare Bewegung zu erwarten - mit zunehmender Molmasse kontinuierlich zu.

   In welchem Maße und welcher Art allerdings Reibungseffekte und das verdrängte Flüssigkeitsvolumen bei den molekularen Rotationen neben den Trägheitseffekten für die rotatorischen Bewegungen mitbestimmend sind, ließ sich mit den erhaltenen Daten nicht feststellen.

5. Bei höheren Temperaturen wird das Rotationsdiffusionsmodell mit abnehmender Molmasse zunehmend fragwürdig.

6. Für die Methylsprungraten führten die Optimierungen mit dem ursprünglichen Sprungmodell nur in den seltensten Fällen zu anderen Ergebnissen als die Optimierungen mit

einem Sprungmodell bei dem drei äquivalente Positionen angenommen wurden.

7. Aus den berechneten Methylsprungraten ließ sich über eine Arrhenius-Auftragung ein Aktivierungsparameter ermitteln, der die Behinderung der internen Methylgruppenrotation charakterisiert. Dabei zeigte sich:

   a) Die üblicherweise benutzte isotrope Näherung der molekularen Gesamtbewegung ist unzureichend und kann für Methylgruppen des Typs 1 nicht vorhandene Rotationsbehinderungen vortäuschen.

   b) Die Werte der Aktivierungsparameter für behindert rotierende Methylgruppen des Typs 2 sind unabhängig von dem benutzten Modell der molekularen Bewegung.

   Die Beschränkung auf ein isotropes Bewegungsmodell täuscht ferner für die Methylgruppen des Typs 1 vernachlässigbare Kreuzkorrelationen (teilweise) und die Anwendbarkeit des Sprungmodells vor: Wird die Bewegungsanisotropie berücksichtigt, so zeigt sich, daß schon bei geringen Temperaturen Trägheitseffekte mitbestimmend oder dominierend sind, die interne Rotation dieser Methylgruppen durch das Rotationsdiffusionsmodell also nicht mehr angemessen beschrieben wird.

8. Die ähnlichen Ergebnisse für die Methylsprungraten gleicher Methylgruppentypen scheinen den theoretischen Ansatz einer von der molekularen Bewegung unabhängigen internen Rotation zu bestätigen.

Eine Untersuchung der systematischen Fehlermöglichkeiten ergab:

1. Insbesondere für die quartären Kohlenstoffatome müssen für die Auswertung auch weiter entfernte Wasserstoffatome (bis zu 350 pm) berücksichtigt werden. Quantitative Auswertungen von dipolaren Relaxationsraten mit Standardgeometrien ohne Geometrieoptimierung können daher zu erheblichen systematischen Fehlern führen.

2. Schwingungskorrekturen an den CH-Abständen (um 2 % erhöhte Werte), Verkleinerung des Bindungswinkels in den Methyl-

gruppen (auf den Tetraederwinkel) und systematische prozentuale Veränderungen der dipolaren Relaxationszeiten innerhalb der experimentellen Fehlergrenze führen für die verschiedenen Temperaturen - wenn überhaupt - zu konstanten prozentualen Änderungen in den Absolutwerten der Rotationsdiffusionskonstanten und der Methylsprungraten behindert rotierender Methylgruppen. Die Aktivierungsparameter werden daher nicht beeinflußt. Starke Abweichungen ergeben sich für die Methylsprungraten und Aktivierungsparameter unbehindert rotierender Methylgruppen, für die das Sprungmodell allerdings auch nicht mehr zutrifft.

3. Der Einfluß des Bindungswinkels in den Methylgruppen auf die Aktivierungsparameter (Blunt und Stothers, 1977) ist bisher überschätzt worden. Der Bindungswinkel hat den gleichen Einfluß wie jede andere geometrische Größe des Moleküls. Große Aktivierungsparameter (aus Rechnungen mit realistischeren Werten des Bindungswinkels als dem Tetraederwinkel) täuschen eine Rotationsbehinderung vor, die in Wirklichkeit auf eine nicht berücksichtigte Bewegungsanisotropie zurückzuführen ist.

4. Jeder Fehler in der Berechnung der Gesamtbewegung geht in die interne Rotation ein, da die Methylkohlenstoffatome nicht nur durch die interne Bewegung sondern auch durch die molekulare Gesamtbewegung relaxieren. Umgekehrt sind die Rotationsdiffusionskonstanten relativ unempfindlich gegenüber den Methylsprungraten. Abweichungen in den Relaxationszeiten wirken sich damit in gleicher Weise auf die Rotationsdiffusionskonstanten und Sprungraten aus wie Abweichungen in den optimierten Molekülgeometrien: Veränderte Geometrien des Molekülgerüstes (CH-Abstände der Methinkohlenstoffatome) verändern die Werte der Rotationsdiffusionskonstanten und Sprungraten; veränderte Geometrien der Methylgruppe (Bindungswinkel) beeinflussen nur die Sprungraten.

A N H A N G A

Autokorrelationsfunktion (5.25) für eine anisotrope rotatorische Molekülbewegung mit interner Rotation für

- ein Zweispinsystem I-{S},
- den Fall einer zeitabhängigen Länge des internuklearen Vektors als Folge der internen Rotation,
- ein Sprungmodell mit Sprüngen zwischen drei Positionen von denen zwei äquivalent sind,
- mit der Annahme,
  - daß die interne Rotation unabhängig von der molekularen Gesamtbewegung des Moleküls erfolgt und
  - daß die rotatorische Brownsche Molekülbewegung sowie die interne Rotation durch das Rotationsdiffusionsmodell beschrieben werden kann.

$$G_h(\tau)=\langle F_h(t)F_h^*(t+\tau)\rangle$$

$$= \frac{1}{2} K_h\Big\{\big(C_{Q0}+C_{Q1T}\exp(-|\tau|/\tau_T)+C_{Q1S}\exp(-|\tau|/\tau_S)\big)\exp(-|\tau|/\tau_P)$$
$$+\big(C_{N0}+C_{N1T}\exp(-|\tau|/\tau_T)+C_{N1S}\exp(-|\tau|/\tau_S)\big)\exp(-|\tau|/\tau_M)$$
$$+\big(C_{100}+C_{101T}\exp(-|\tau|/\tau_T)+C_{101S}\exp(-|\tau|/\tau_S)\big)\exp(-|\tau|/\tau_1)$$
$$+\big(C_{200}+C_{201T}\exp(-|\tau|/\tau_T)+C_{201S}\exp(-|\tau|/\tau_S)\big)\exp(-|\tau|/\tau_2)$$
$$+\big(C_{300}+C_{301T}\exp(-|\tau|/\tau_T)+C_{301S}\exp(-|\tau|/\tau_S)\big)\exp(-|\tau|/\tau_3)\Big\},$$
$$h = 0,1,2. \qquad (5.25$$

Darin bedeuten

$$K_0 = 4/5,\ K_1 = 2/15,\ K_2 = 8/15, \qquad (5.5$$

$$1/\tau_P = 6(R+\sqrt{(R^2-L^2)}), \qquad (5.6a$$

$$1/\tau_M = 6(R-\sqrt{(R^2-L^2)}), \qquad (5.6b$$

$$1/\tau_1 = 4R_x+R_y+R_z, \qquad (5.6c$$

$$1/\tau_2 = R_x+4R_y+R_z, \qquad (5.6d$$

$$1/\tau_3 = R_x+R_y+4R_z, \qquad (5.6e$$

$$1/\tau_T = 2W_1+W_2, \qquad (5.23a$$

$$1/\tau_S = 2W_0+W_2, \qquad (5.23b$$

mit

$$R = \frac{1}{3}(R_x+R_y+R_z), \qquad (5.7$$

$$L^2 = \frac{1}{3}(R_xR_y+R_xR_z+R_yR_z). \qquad (5.8$$

Die Rotationsdiffusionskonstanten R_x, R_y, R_z sind in Gl. (4.8) und die Sprungraten W_0, W_1, W_2 sind in Gl. (5.19) definiert.

Für die C-Koeffizienten gilt:

$$C_{Q0} = A_{10} + A_{20} + A_{30} + A_{40} + \delta_1(B_{10} + 2B_{20}) + \delta_2(C_{10} + 2C_{20}) + \delta_3(D_{10} + 2D_{20}),$$

$$C_{Q1T} = A_{11T} + A_{21T} + A_{31T} + A_{41T} + \delta_1(B_{11T} + 2B_{21T}) + \delta_2(C_{11T} + 2C_{21T}) + \delta_3(D_{11T} + 2D_{21T}),$$

$$C_{Q1S} = A_{11S} + A_{21S} + A_{31S} + A_{41S} + \delta_1(B_{11S} + 2B_{21S}) + \delta_2(C_{11S} + 2C_{21S}) + \delta_3(D_{11S} + 2D_{21S}),$$

$$C_{N0} = A_{10} + A_{20} + A_{30} + A_{40} - \delta_1(B_{10} + 2B_{20}) - \delta_2(C_{10} + 2C_{20}) - \delta_3(D_{10} + 2D_{20}),$$

$$C_{N1T} = A_{11T} + A_{21T} + A_{31T} + A_{41T} - \delta_1(B_{11T} + 2B_{21T}) - \delta_2(C_{11T} + 2C_{21T}) - \delta_3(D_{11T} + 2D_{21T}),$$

$$C_{N1S} = A_{11S} + A_{21S} + A_{31S} + A_{41S} - \delta_1(B_{11S} + 2B_{21S}) - \delta_2(C_{11S} + 2C_{21S}) - \delta_3(D_{11S} + 2D_{21S}),$$

mit (5.26a)

$$\delta_i = (R_i - R)/(R^2 - L^2)^{1/2}, \quad i = x,y,z; \tag{5.9}$$

ferner gilt

$$C_{100} = C_{100A} + C_{100B}, \quad C_{101T} = C_{101TA} + C_{101TB}, \quad C_{101S} = C_{101SA} + C_{101SB},$$

$$C_{200} = C_{200A} + C_{200B}, \quad C_{201T} = C_{201TA} + C_{201TB}, \quad C_{201S} = C_{201SA} + C_{201SB},$$

$$C_{300} = C_{300A} + C_{300B}, \quad C_{301T} = C_{301TA} + C_{301TB}, \quad C_{301S} = C_{301SA} + C_{301SB}. \tag{5.26b}$$

Die neuen Koeffizienten in Gl. (5.26a) haben folgende Bedeutung:

$$A_{10} = A_{10A} + A_{10B}, \quad A_{20} = A_{20A} + A_{20B},$$
$$A_{30} = A_{30A} + A_{30B}, \quad A_{40} = A_{40A} + A_{40B},$$
$$A_{11T} = A_{11TA} + A_{11TB}, \quad A_{21T} = A_{21TA} + A_{21TB},$$
$$A_{31T} = A_{31TA} + A_{31TB}, \quad A_{41T} = A_{41TA} + A_{41TB},$$
$$A_{11S} = A_{11SA} + A_{11SB}, \quad A_{21S} = A_{21SA} + A_{21SB},$$
$$A_{31S} = A_{31SA} + A_{31SB}, \quad A_{41S} = A_{41SA} + A_{41SB}, \tag{5.27}$$

$$B_{10} = -\frac{1}{3}A_{10}\,,\quad B_{20} = B_{20A} + B_{20B}\,,$$
$$C_{10} = -\frac{1}{3}A_{20}\,,\quad C_{20} = C_{20A} + C_{20B}\,,$$
$$D_{10} = -\frac{1}{3}A_{30}\,,\quad D_{20} = D_{20A} + D_{20B}\,, \qquad (5.28a)$$

$$B_{11T} = -\frac{1}{3}A_{11T},\quad B_{21T} = B_{21TA} + B_{21TB},$$
$$C_{11T} = -\frac{1}{3}A_{21T},\quad C_{21T} = C_{21TA} + C_{21TB},$$
$$D_{11T} = -\frac{1}{3}A_{31T},\quad D_{21T} = D_{21TA} + D_{21TB}, \qquad (5.28b)$$

$$B_{11S} = -\frac{1}{3}A_{11S},\quad B_{21S} = B_{21SA} + B_{21SB},$$
$$C_{11S} = -\frac{1}{3}A_{21S},\quad C_{21S} = C_{21SA} + C_{21SB},$$
$$D_{11S} = -\frac{1}{3}A_{31S},\quad D_{21S} = D_{21SA} + D_{21SB}, \qquad (5.28c)$$

mit

$$A_{10A} = \frac{3}{2}(\ell_1^2\, R_C^4\, r_{11} + \ell_2^2\, R_{CP}^4\, r_{22} + \ell_2^2\, R_{CM}^4\, r_{33}),$$
$$A_{20A} = \frac{3}{2}(\ell_1^2\, S_C^4\, r_{11} + \ell_2^2\, S_{CP}^4\, r_{22} + \ell_2^2\, S_{CM}^4\, r_{33}),$$
$$A_{30A} = \frac{3}{2}(\ell_1^2\, T_C^4\, r_{11} + \ell_2^2\, T_{CP}^4\, r_{22} + \ell_2^2\, T_{CM}^4\, r_{33}),$$
$$A_{40A} = -\frac{1}{2}(\ell_1^2\, Q_C^2\, r_{11} + \ell_2^2\, Q_{CP}^2\, r_{22} + \ell_2\, Q_{CM}^2\, r_{33}), \qquad (5.29a)$$

$$A_{10B} = 3(\ell_1\, \ell_2\, R_C^2\, R_{CP}^2\, r_{12} + \ell_1\, \ell_2\, R_C^2\, R_{CM}^2\, r_{13} + \ell_2^2\, R_{CP}^2\, R_{CM}^2\, r_{23}),$$
$$A_{20B} = 3(\ell_1\, \ell_2\, S_C^2\, S_{CP}^2\, r_{12} + \ell_1\, \ell_2\, S_C^2\, S_{CM}^2\, r_{13} + \ell_2^2\, S_{CP}^2\, S_{CM}^2\, r_{23}),$$
$$A_{30B} = 3(\ell_1\, \ell_2\, T_C^2\, T_{CP}^2\, r_{12} + \ell_1\, \ell_2\, T_C^2\, T_{CM}^2\, r_{13} + \ell_2^2\, T_{CP}^2\, T_{CM}^2\, r_{23}),$$
$$A_{40B} = -(\ell_1\, \ell_2\, Q_C\, Q_{CP}\, r_{12} + \ell_1\, \ell_2\, Q_C\, Q_{CM}\, r_{13} + \ell_2^2\, Q_{CP}\, Q_{CM}\, r_{23}),$$

(5.29b)

$$A_{11TA} = \frac{3}{2}\,\ell_1\,\ell_2\,(2\,R_C^4\,r_{11} + \frac{1}{2}\,R_{CP}^4\,r_{22} + \frac{1}{2}\,R_{CM}^4\,r_{33}),$$

$$A_{21TA} = \frac{3}{2}\,\ell_1\,\ell_2\,(2\,S_C^4\,r_{11} + \frac{1}{2}\,S_{CP}^4\,r_{22} + \frac{1}{2}\,S_{CM}^4\,r_{33}),$$

$$A_{31TA} = \frac{3}{2}\,\ell_1\,\ell_2\,(2\,T_C^4\,r_{11} + \frac{1}{2}\,T_{CP}^4\,r_{22} + \frac{1}{2}\,T_{CM}^4\,r_{33}),$$

$$A_{41TA} = -\frac{1}{2}\,\ell_1\,\ell_2\,(2\,Q_C^2\,r_{11} + \frac{1}{2}\,Q_{CP}^2\,r_{22} + \frac{1}{2}\,Q_{CM}^2\,r_{33}), \qquad (5.29c)$$

$$A_{11TB} = \frac{3}{2}\,\ell_1\,\ell_2\,(-2\,R_C^2\,R_{CP}^2\,r_{12} - 2\,R_C^2\,R_{CM}^2\,r_{13} + R_{CP}^2\,R_{CM}^2\,r_{23}),$$

$$A_{21TB} = \frac{3}{2}\,\ell_1\,\ell_2\,(-2\,S_C^2\,S_{CP}^2\,r_{12} - 2\,S_C^2\,S_{CM}^2\,r_{13} + S_{CP}^2\,S_{CM}^2\,r_{23}),$$

$$A_{31TB} = \frac{3}{2}\,\ell_1\,\ell_2\,(-2\,T_C^2\,T_{CP}^2\,r_{12} - 2\,T_C^2\,T_{CM}^2\,r_{13} + T_{CP}^2\,T_{CM}^2\,r_{23}),$$

$$A_{41TB} = -\frac{1}{2}\,\ell_1\,\ell_2\,(-2\,Q_C\,Q_{CP}\,r_{12} - 2\,Q_C\,Q_{CM}\,r_{13} + Q_{CP}\,Q_{CM}\,r_{23}), \qquad (5.29d)$$

$$A_{11SA} = \frac{3}{4}\,\ell_2\,(R_{CP}^4\,r_{22} + R_{CM}^4\,r_{33}),$$

$$A_{21SA} = \frac{3}{4}\,\ell_2\,(S_{CP}^4\,r_{22} + S_{CM}^4\,r_{33}),$$

$$A_{31SA} = \frac{3}{4}\,\ell_2\,(T_{CP}^4\,r_{22} + T_{CM}^4\,r_{33}),$$

$$A_{41SA} = -\frac{1}{4}\,\ell_2\,(Q_{CP}\,r_{22} + Q_{CM}\,r_{33}), \qquad (5.29e)$$

$$A_{11SB} = -\frac{3}{2}\,\ell_2\,(R_{CP}^2\,R_{CM}^2\,r_{23}),$$

$$A_{21SB} = -\frac{3}{2}\,\ell_2\,(S_{CP}^2\,S_{CM}^2\,r_{23}),$$

$$A_{31SB} = -\frac{3}{2}\,\ell_2\,(T_{CP}^2\,T_{CM}^2\,r_{23}),$$

$$A_{41SB} = \frac{1}{2}\,\ell_2\,(Q_{CP}\,Q_{CM}\,r_{23}), \qquad (5.29f)$$

$$B_{20A} = -\frac{1}{2}(\ell_1^2\,S_C^2\,T_C^2\,r_{11} + \ell_2^2\,S_{CP}^2\,T_{CP}^2\,r_{22} + \ell_2^2\,S_{CM}^2\,T_{CM}^2\,r_{33}),$$

$$C_{20A} = -\frac{1}{2}(\ell_1^2\,R_C^2\,T_C^2\,r_{11} + \ell_2^2\,R_{CP}^2\,T_{CP}^2\,r_{22} + \ell_2^2\,R_{CM}^2\,T_{CM}^2\,r_{33}),$$

$$D_{20A} = -\frac{1}{2}(\ell_1^2\,R_C^2\,S_C^2\,r_{11} + \ell_2^2\,R_{CP}^2\,S_{CP}^2\,r_{22} + \ell_2^2\,R_{CM}^2\,S_{CM}^2\,r_{33}), \qquad (5.30a)$$

$$B_{20B} = -\frac{1}{2}\Big[\ell_1 \ell_2 (S_C^2 T_{CP}^2 + S_{CP}^2 T_C^2) r_{12} + \ell_1 \ell_2 (S_C^2 T_{CM}^2 + S_{CM}^2 T_C^2) r_{13} + \ell_2^2 (S_{CP}^2 T_{CM}^2 + S_{CM}^2 T_{CP}^2) r_{23}\Big],$$

$$C_{20B} = -\frac{1}{2}\Big[\ell_1 \ell_2 (R_C^2 T_{CP}^2 + R_{CP}^2 T_C^2) r_{12} + \ell_1 \ell_2 (R_C^2 T_{CM}^2 + R_{CM}^2 T_C^2) r_{13} + \ell_2^2 (R_{CP}^2 T_{CM}^2 + R_{CM}^2 T_{CP}^2) r_{23}\Big],$$

$$D_{20B} = -\frac{1}{2}\Big[\ell_1 \ell_2 (R_C^2 S_{CP}^2 + R_{CP}^2 S_C^2) r_{12} + \ell_1 \ell_2 (R_C^2 S_{CM}^2 + R_{CM}^2 S_C^2) r_{13} + \ell_2^2 (R_{CP}^2 S_{CM}^2 + R_{CM}^2 S_{CP}^2) r_{23}\Big], \tag{5.30b}$$

$$B_{21TA} = -\frac{1}{2} \ell_1 \ell_2 (2 S_C^2 T_C^2 r_{11} + \frac{1}{2} S_{CP}^2 T_{CP}^2 r_{22} + \frac{1}{2} S_{CM}^2 T_{CM}^2 r_{33}),$$

$$C_{21TA} = -\frac{1}{2} \ell_1 \ell_2 (2 R_C^2 T_C^2 r_{11} + \frac{1}{2} R_{CP}^2 T_{CP}^2 r_{22} + \frac{1}{2} R_{CM}^2 T_{CM}^2 r_{33}),$$

$$D_{21TA} = -\frac{1}{2} \ell_1 \ell_2 (2 R_C^2 S_C^2 r_{11} + \frac{1}{2} R_{CP}^2 S_{CP}^2 r_{22} + \frac{1}{2} R_{CM}^2 S_{CM}^2 r_{33}), \tag{5.30c}$$

$$B_{21TB} = \frac{1}{2} \ell_1 \ell_2 \Big[(S_C^2 T_{CP}^2 + S_{CP}^2 T_C^2) r_{12} + (S_C^2 T_{CM}^2 + S_{CM}^2 T_C^2) r_{13} - \frac{1}{2}(S_{CP}^2 T_{CM}^2 + S_{CM}^2 T_{CP}^2) r_{23}\Big],$$

$$C_{21TB} = \frac{1}{2} \ell_1 \ell_2 \Big[(R_C^2 T_{CP}^2 + R_{CP}^2 T_C^2) r_{12} + (R_C^2 T_{CM}^2 + R_{CM}^2 T_C^2) r_{13} - \frac{1}{2}(R_{CP}^2 T_{CM}^2 + R_{CM}^2 T_{CP}^2) r_{23}\Big],$$

$$D_{21TB} = \frac{1}{2} \ell_1 \ell_2 \Big[(R_C^2 S_{CP}^2 + R_{CP}^2 S_C^2) r_{12} + (R_C^2 S_{CM}^2 + R_{CM}^2 S_C^2) r_{13} - \frac{1}{2}(R_{CP}^2 S_{CM}^2 + R_{CM}^2 S_{CP}^2) r_{23}\Big], \tag{5.30d}$$

$$B_{21SA} = -\frac{1}{4} \ell_2 (S_{CP}^2 T_{CP}^2 r_{22} + S_{CM}^2 T_{CM}^2 r_{33}),$$

$$C_{21SA} = -\frac{1}{4} \ell_2 (R_{CP}^2 T_{CP}^2 r_{22} + R_{CM}^2 T_{CM}^2 r_{33}),$$

$$D_{21SA} = -\frac{1}{4} \ell_2 (R_{CP}^2 S_{CP}^2 r_{22} + R_{CM}^2 S_{CM}^2 r_{33}), \tag{5.30e}$$

$$B_{21SB} = \frac{1}{4} \ell_2 (S_{CP}^2 T_{CM}^2 + S_{CM}^2 T_{CP}^2) r_{23},$$

$$C_{21SB} = \frac{1}{4} \ell_2 (R_{CP}^2 T_{CM}^2 + R_{CM}^2 T_{CP}^2) r_{23},$$

$$D_{21SB} = \frac{1}{4} \ell_2 (R_{CP}^2 S_{CM}^2 + R_{CM}^2 S_{CP}^2) r_{23}. \tag{5.30f}$$

Die neuen Koeffizienten in Gl. (5.26b) lassen sich in ähnlicher Weise ausdrücken:

$$C_{100A} = 6(\ell_1^2 S_C^2 T_C^2 r_{11} + \ell_2^2 S_{CP}^2 T_{CP}^2 r_{22} + \ell_2^2 S_{CM}^2 T_{CM}^2 r_{33}),$$
$$C_{200A} = 6(\ell_1^2 R_C^2 T_C^2 r_{11} + \ell_2^2 R_{CP}^2 T_{CP}^2 r_{22} + \ell_2^2 R_{CM}^2 T_{CM}^2 r_{33}),$$
$$C_{300A} = 6(\ell_1^2 R_C^2 S_C^2 r_{11} + \ell_2^2 R_{CP}^2 S_{CP}^2 r_{22} + \ell_2^2 R_{CM}^2 S_{CM}^2 r_{33}), \qquad (5.31a)$$

$$C_{100B} = 12(\ell_1 \ell_2 S_C S_{CP} T_C T_{CP} r_{12} + \ell_1 \ell_2 S_C S_{CM} T_C T_{CM} r_{13} - \ell_2^2 S_{CP} S_{CM} T_{CP} T_{CM} r_{23}),$$
$$C_{200B} = 12(\ell_1 \ell_2 R_C R_{CP} T_C T_{CP} r_{12} + \ell_1 \ell_2 R_C R_{CM} T_C T_{CM} r_{13} + \ell_2^2 R_{CP} R_{CM} T_{CP} T_{CM} r_{23}),$$
$$C_{300B} = 12(\ell_1 \ell_2 R_C R_{CP} S_C S_{CP} r_{12} + \ell_1 \ell_2 R_C R_{CM} S_C S_{CM} r_{13} + \ell_2^2 R_{CP} R_{CM} S_{CP} S_{CM} r_{23}),$$

(5.31b)

$$C_{101TA} = 6 \ell_1 \ell_2 (2 S_C^2 T_C^2 r_{11} + \tfrac{1}{2} S_{CP}^2 T_{CP}^2 r_{22} + \tfrac{1}{2} S_{CM}^2 T_{CM}^2 r_{33}),$$
$$C_{201TA} = 6 \ell_1 \ell_2 (2 R_C^2 T_C^2 r_{11} + \tfrac{1}{2} R_{CP}^2 T_{CP}^2 r_{22} + \tfrac{1}{2} R_{CM}^2 T_{CM}^2 r_{33}),$$
$$C_{301TA} = 6 \ell_1 \ell_2 (2 R_C^2 S_C^2 r_{11} + \tfrac{1}{2} R_{CP}^2 S_{CP}^2 r_{22} + \tfrac{1}{2} R_{CM}^2 S_{CM}^2 r_{33}),$$

(5.31c)

$$C_{101TB} = 6 \ell_1 \ell_2 (-2 S_C S_{CP} T_C T_{CP} r_{12} - 2 S_C S_{CM} T_C T_{CM} r_{13} + S_{CP} S_{CM} T_{CP} T_{CM} r_{23}),$$
$$C_{201TB} = 6 \ell_1 \ell_2 (-2 R_C R_{CP} T_C T_{CP} r_{12} - 2 R_C R_{CM} T_C T_{CM} r_{13} + R_{CP} R_{CM} T_{CP} T_{CM} r_{23}),$$
$$C_{301TB} = 6 \ell_1 \ell_2 (-2 R_C R_{CP} S_C S_{CP} r_{12} - 2 R_C R_{CM} S_C S_{CM} r_{13} + R_{CP} R_{CM} S_{CP} S_{CM} r_{23}),$$

(5.31d)

$$C_{101SA} = 3\,\ell_2\,(S_{CP}^2\,T_{CP}^2\,r_{22} + S_{CM}^2\,T_{CM}^2\,r_{33}),$$
$$C_{201SA} = 3\,\ell_2\,(R_{CP}^2\,T_{CP}^2\,r_{22} + R_{CM}^2\,T_{CM}^2\,r_{33}),$$
$$C_{301SA} = 3\,\ell_2\,(R_{CP}^2\,S_{CP}^2\,r_{22} + R_{CM}^2\,S_{CM}^2\,r_{33}), \qquad (5.31e)$$

$$C_{101SB} = -6\,\ell_2\,(S_{CP}\,S_{CM}\,T_{CP}\,T_{CM})r_{23},$$
$$C_{201SB} = -6\,\ell_2\,(R_{CP}\,R_{CM}\,T_{CP}\,T_{CM})r_{23},$$
$$C_{391SB} = -6\,\ell_2\,(R_{CP}\,R_{CM}\,S_{CP}\,S_{CM})r_{23}. \qquad (5.31f)$$

Die Abkürzungen ℓ_1, ℓ_2, R, S, T, Q, r_{11}, r_{22}, r_{33}, r_{12}, r_{13} und r_{23} in den Gleichungen (5.29) bis (5.31) bedeuten:

$$\ell_1 = W_2/(2W_1 + W_2), \qquad (5.21a)$$
$$\ell_2 = W_1/(2W_1 + W_2), \qquad (5.21b)$$

mit den in Gl. (5.19) definierten Sprungraten W_1 und W_2:

$$R_C = A + B\cos\chi + C\sin\chi,$$
$$R_{CP} = A + B\cos(\chi+\Omega) + C\sin(\chi+\Omega),$$
$$R_{CM} = A + B\cos(\chi-\Omega) + C\sin(\chi-\Omega), \qquad (5.32a)$$

$$S_C = D + E\cos\chi + F\sin\chi,$$
$$S_{CP} = D + E\cos(\chi+\Omega) + F\sin(\chi+\Omega),$$
$$S_{CM} = D + E\cos(\chi-\Omega) + F\sin(\chi-\Omega), \qquad (5.32b)$$

$$T_C = G + H\cos\chi + I\sin\chi,$$
$$T_{CP} = G + H\cos(\chi+\Omega) + I\sin(\chi+\Omega),$$
$$T_{CM} = G + H\cos(\chi-\Omega) + I\sin(\chi-\Omega), \qquad (5.32c)$$

$$Q_C = Q_1 - 2Q_2 \cos\chi \quad = r_1^2,$$

$$Q_{CP} = Q_1 - 2Q_2 \cos(\chi+\Omega) = r_2^2,$$

$$Q_{CM} = Q_1 - 2Q_2 \cos(\chi-\Omega) = r_3^2, \qquad (5.32c)$$

mit

$$A = w(\cos\alpha\sin\gamma + \sin\alpha\sin\beta\cos\gamma) - u(\cos\alpha\cos\gamma - \sin\alpha\sin\beta\sin\gamma),$$

$$B = v(\cos\alpha\cos\gamma - \sin\alpha\sin\beta\sin\gamma),$$

$$C = -v\sin\alpha\cos\beta,$$

$$D = w(\sin\alpha\sin\gamma - \cos\alpha\sin\beta\cos\gamma) - u(\sin\alpha\cos\gamma + \cos\alpha\sin\beta\sin\gamma),$$

$$E = v(\sin\alpha\cos\gamma + \cos\alpha\sin\beta\sin\gamma),$$

$$F = v\cos\alpha\cos\beta,$$

$$G = w\cos\beta\cos\gamma + u\cos\beta\sin\gamma,$$

$$H = -v\cos\beta\sin\gamma,$$

$$I = v\sin\beta,$$

$$Q_1 = u^2 + v^2 + w^2, \quad Q_2 = uv. \qquad (5.17)$$

Dabei sind α, β und γ die im Abschnitt 5.2.1 definierten Eulerschen Winkel und u, v und w die in Abb. 5-4 definierten Abstände. Schließlich gilt

$$r_{11} = 1/r^{10},$$

$$r_{22} = 1/r^{10},$$

$$r_{33} = 1/r^{10},$$

$$r_{12} = (1/r_1^5)(1/r_2^5),$$

$$r_{13} = (1/r_1^5)(1/r_3^5),$$

$$r_{23} = (1/r_2^5)(1/r_3^5), \qquad (5.33)$$

wobei r_1, r_2 und r_3 die Längen des internuklearen Vektors zwischen dem relaxierenden Kohlenstoffatom und den Positionen 1, 2 und 3 des Wasserstoffatoms mit den Azimutwinkeln χ, $\chi+\Omega$ und $\chi-\Omega$ bedeuten (Abb. 5-4).

A N H A N G B

Meßergebnisse und Rechenergebnisse (Tabellen und Abbildungen zu Abschnitt 7)

Tabellen 7-1 bis 7-9. Gemessene Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 und NOE-Faktoren η, sowie berechnete dipolare Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1^{dd}, berechnete Beiträge T_1^o aller übrigen Relaxationsmechanismen und berechnete effektive Korrelationszeiten τ_c (für die Methinkohlenstoffatome) der Methylbenzole (die Einheit der effektiven Korrelationszeit, rad^{-2} ps, ist verkürzt als ps angegeben).

T/K		C1	C2,6	C3,5	C4	C7
183	T_1/s	8.50	1.28	1.22	0.88	2.90
	η	0.88	2.00	2.00	2.00	1.68
	T_1^{dd}/s	19.2	1.28	1.22	0.88	3.43
	T_1^{o}/s	15.3	∞	∞	∞	18.8
	τ_c/ps	-	36	38	53	-
203	T_1/s	25.3	3.24	3.19	2.41	6.61
	η	0.89	1.92	1.93	1.92	1.49
	T_1^{dd}/s	56.5	3.35	3.29	2.50	8.82
	T_1^{o}/s	45.8	98.7	105	66.9	26.4
	τ_c/ps	-	14	14	19	-
223	T_1/s	42.5	6.07	5.78	4.44	9.70
	η	0.81	1.91	1.86	1.90	1.34
	T_1^{dd}/s	104	6.32	6.18	4.65	14.4
	T_1^{o}/s	71.9	153	89.3	98.3	29.7
	τ_c/ps	-	7.4	7.5	10	-
243	T_1/s	57.1	9.48	9.14	7.33	11.9
	η	0.68	1.85	1.82	1.89	1.15
	T_1^{dd}/s	167	10.2	9.98	7.71	20.6
	T_1^{o}/s	86.8	134	108	149	28.2
	τ_c/ps	-	4.6	4.7	6.0	-
263	T_1/s	76.1	13.6	13.5	10.6	13.4
	η	0.59	1.71	1.73	1.76	0.97
	T_1^{dd}/s	256	15.8	15.5	12.0	27.5
	T_1^{o}/s	108	97.7	105	90.9	26.1
	τ_c/ps	-	2.9	3.0	3.9	-
283	T_1/s	83.3	17.7	17.3	13.3	13.6
	η	0.49	1.64	1.65	1.69	0.84
	T_1^{dd}/s	338	21.5	20.8	15.7	32.2
	T_1^{o}/s	110	100	103	87.0	23.5
	τ_c/ps	-	2.2	2.2	3.0	-
303	T_1/s	81.0	19.3	19.0	14.9	13.4
	η	0.38	1.40	1.40	1.44	0.71
	T_1^{dd}/s	424	27.4	27.0	20.6	37.5
	T_1^{o}/s	100	65.4	64.1	53.9	20.9
	τ_c/ps	-	1.7	1.7	2.3	-

Tab. 7-1. Toluol

T/K		C1,2	C3,6	C4,5	C7,8
253	T_1/s	49.6	6.54	5.52	6.54
	η	0.69	1.71	1.71	1.36
	T_1^{dd}/s	143	7.60	6.41	9.60
	T_1^{o}/s	75.9	46.9	39.8	20.8
	τ_c/ps	-	6.1	7.3	-
263	T_1/s	59.9	8.19	6.83	7.85
	η	0.65	1.68	1.65	1.27
	T_1^{dd}/s	183	9.69	8.23	12.3
	T_1^{o}/s	89.0	52.9	40.2	21.7
	τ_c/ps	-	4.8	5.7	-
273	T_1/s	68.0	9.70	8.17	8.69
	η	0.60	1.64	1.61	1.14
	T_1^{dd}/s	225	11.8	10.1	15.2
	T_1^{o}/s	97.5	54.5	42.8	20.3
	τ_c/ps	-	3.9	4.6	-
283	T_1/s	78.8	10.9	9.03	9.95
	η	0.58	1.63	1.53	1.08
	T_1^{dd}/s	270	13.3	11.7	18.3
	T_1^{o}/s	111	60.4	39.6	21.8
	τ_c/ps	-	3.5	4.0	-
293	T_1/s	89.5	13.9	11.9	12.1
	η	0.51	1.61	1.46	0.96
	T_1^{dd}/s	349	17.2	16.2	25.1
	T_1^{o}/s	120	72.4	44.8	23.4
	τ_c/ps	-	2.7	2.9	-
303	T_1/s	90.9	15.4	13.0	12.7
	η	0.47	1.59	1.42	0.89
	T_1^{dd}/s	384	19.3	18.2	28.4
	T_1^{o}/s	119	76.2	45.5	23.0
	τ_c/ps	-	2.4	2.6	-

Tab. 7-2. o-Xylol

T/K		C1,3	C2	C4,6	C5	C7,8
233	T_1/s	34.7	4.52	3.58	4.34	8.21
	η	0.99	2.00	2.00	2.00	1.18
	T_1^{dd}/s	69.7	4.52	3.58	4.34	13.8
	T_1^{o}/s	69.1	∞	∞	∞	20.3
	τ_c/ps	-	10	13	11	-
243	T_1/s	42.1	5.92	4.60	5.67	8.92
	η	0.98	2.00	2.00	2.00	1.03
	T_1^{dd}/s	85.4	5.92	4.60	5.67	17.2
	T_1^{o}/s	83.0	∞	∞	∞	18.5
	τ_c/ps	-	7.9	10	8.2	-
263	T_1/s	66.1	8.46	6.52	8.04	10.6
	η	0.97	1.88	1.88	1.86	0.84
	T_1^{dd}/s	135	8.95	6.89	8.59	25.1
	T_1^{o}/s	130	155	121	126	18.4
	τ_c/ps	-	5.2	6.8	5.4	-
283	T_1/s	78.9	11.1	8.56	10.6	11.5
	η	0.85	1.81	1.83	1.80	0.69
	T_1^{dd}/s	185	12.2	9.30	11.7	33.1
	T_1^{o}/s	138	123	108	113	17.6
	τ_c/s	-	3.8	5.0	4.0	-
303	T_1/s	87.9	13.6	10.7	13.0	12.9
	η	0.73	1.69	1.79	1.69	0.62
	T_1^{dd}/s	239	16.0	11.9	15.3	41.4
	T_1^{o}/s	139	90.7	106	86.5	18.7
	τ_c/ps	-	2.9	3.9	3.0	-

Tab. 7-3. m-Xylol

T/K		C1,4	C2,3,5,6	C7,8
293	T_1/s	76.1	13.5	11.7
	η	0.64	1.78	0.76
	T_1^{dd}/s	236	15.1	30.6
	T_1^{o}/s	112	127	18.9
	τ_c/ps	-	3.1	-
303	T_1/s	78.0	15.6	11.8
	η	0.54	1.66	0.66
	T_1^{dd}/s	287	18.7	35.5
	T_1^{o}/s	107	94	17.7
	τ_c/ps	-	2.5	-

Tab. 7-4. p-Xylol

T/K		C1,3	C2	C4,6	C5	C7,9	C8
253	T_1/s	27.7	33.3	2.76	2.87	3.91	8.05
	η	0.68	0.73	1.56	1.82	1.38	1.26
	T_1^{dd}/s	81.0	90.7	3.52	3.13	5.64	12.7
	T_1^o/s	42.1	52.6	12.8	34.6	12.8	22.0
	τ_c/ps	-	-	13	15	-	-
263	T_1/s	37.5	42.6	3.77	3.90	4.76	9.86
	η	0.67	0.71	1.54	1.82	1.29	1.18
	T_1^{dd}/s	111	119	4.87	4.26	7.34	16.6
	T_1^o/s	56.6	66.4	16.7	46.2	13.5	24.3
	τ_c/ps	-	-	9.6	12	-	-
273	T_1/s	46.5	56.3	4.69	4.67	5.58	11.2
	η	0.66	0.69	1.53	1.80	1.26	1.10
	T_1^{dd}/s	140	162	6.10	5.16	8.80	20.3
	T_1^o/s	69.6	86.3	20.3	49.2	15.3	25.0
	τ_c/ps	-	-	7.6	9.0	-	-
283	T_1/s	55.1	64.3	5.45	5.59	6.48	13.0
	η	0.66	0.67	1.48	1.79	1.23	1.08
	T_1^{dd}/s	166	191	7.32	6.21	10.5	23.9
	T_1^o/s	82.5	96.9	21.3	56.0	16.9	28.5
	τ_c/ps	-	-	6.4	7.5	-	-
293	T_1/s	64.8	80.2	6.89	7.03	7.73	14.4
	η	0.65	0.67	1.48	1.78	1.19	1.00
	T_1^{dd}/s	198	238	9.25	7.85	12.9	28.7
	T_1/s	96.3	121	27.0	67.3	19.3	28.9
	τ_c/ps	-	-	5.0	5.9	-	-
303	T_1/s	75.0	91.0	8.00	8.09	8.68	15.9
	η	0.65	0.65	1.47	1.76	1.18	0.96
	T_1^{dd}/s	229	278	10.8	9.14	14.6	32.9
	T_1^o/s	112	135	30.9	70.4	21.4	30.8
	τ_c/ps	-	-	4.3	5.1	-	-

Tab. 7-5. Hemimellitol

T/K		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
233	T_1/s	20.9	21.4	2.33	18.7	1.90	2.22	3.17	3.52	4.71
	η	1.03	1.03	2.00	1.04	1.91	1.93	1.93	1.93	1.51
	T_1^{dd}/s	40.3	41.3	2.33	35.8	1.98	2.29	3.27	3.63	6.20
	T_1^{o}/s	43.4	44.4	∞	39.2	47.0	72.6	104	116	19.6
	τ_c/ps	-	-	20	-	24	20	-	-	-
243	T_1/s	27.9	28.6	3.09	25.0	2.54	2.95	4.04	4.40	5.60
	η	1.03	1.03	2.00	1.04	1.91	1.93	1.92	1.83	1.34
	T_1^{dd}/s	53.9	55.2	3.09	47.8	2.64	3.04	4.18	4.78	8.31
	T_1^{o}/s	57.8	59.4	∞	52.4	67.1	99.6	121	55.4	17.2
	τ_c/ps	-	-	15	-	18	15	-	-	-
263	T_1/s	45.5	47.5	4.99	43.1	4.31	4.93	5.88	6.61	8.36
	η	1.00	1.01	1.89	1.03	1.91	1.90	1.75	1.71	1.21
	T_1^{dd}/s	90.5	93.5	5.25	83.2	4.49	5.16	6.68	7.68	13.7
	T_1^{o}/s	91.5	96.6	101	89.4	108	111	49.1	47.4	21.5
	τ_c/ps	-	-	8.9	-	10	9.0	-	-	-
283	T_1/s	62.4	64.4	7.39	59.5	6.19	7.31	7.67	8.17	9.28
	η	0.91	0.90	1.87	0.97	1.83	1.88	1.55	1.49	0.92
	T_1^{dd}/s	136	142	7.86	122	6.72	7.73	9.84	10.9	20.1
	T_1^{o}/s	115	118	124	116	78.5	135	34.8	32.6	17.2
	τ_c/ps	-	-	5.9	-	6.9	6.0	-	-	-
303	T_1/s	78.4	77.6	9.74	72.2	8.06	9.48	9.85	10.5	11.3
	η	0.77	0.74	1.65	0.79	1.59	1.64	1.35	1.34	0.77
	T_1^{dd}/s	202	208	11.7	182	10.1	11.5	14.5	15.6	29.2
	T_1^{o}/s	128	124	58	120	39.9	54.0	30.7	32.1	18.4
	τ_c/ps	-	-	4.0	-	4.6	4.1	-	-	-

Tab. 7-6. Pseudocumol

T/K		C1,3,5	C2,4,6	C7,8,9
233	T_1/s	18.5	1.55	4.73
	η	1.28	1.90	1.64
	T_1^{dd}/s	28.7	1.62	5.73
	T_1^{o}/s	52.1	35.9	27.1
	τ_c/ps	-	29	-
243	T_1/s	23.9	2.13	5.48
	η	1.18	1.82	1.34
	T_1^{dd}/s	40.3	2.33	8.13
	T_1^{o}/s	58.7	24.8	16.8
	τ_c/ps	-	20	-
263	T_1/s	36.3	3.35	7.47
	η	1.14	1.83	1.31
	T_1^{dd}/s	63.3	3.64	11.3
	T_1^{o}/s	85.1	42.1	22.0
	τ_c/ps	-	13	-
283	T_1/s	50.7	5.00	9.07
	η	1.04	1.82	1.17
	T_1^{dd}/s	96.9	5.46	15.4
	T_1^{o}/s	106	59.4	22.1
	τ_c/ps	-	8.5	-
303	T_1/s	65.5	6.85	10.1
	η	1.00	1.82	1.06
	T_1^{dd}/s	130	7.48	18.9
	T_1^{o}/s	132	81.3	21.7
	τ_c/ps	-	6.2	-

Tab. 7-7. Mesitylen

T/K		C1,4	C2,3	C5,6	C7,10	C8,9
273	T_1/s	27.9	34.7	2.84	3.90	8.26
	η	0.80	0.66	1.72	1.69	1.23
	T_1^{dd}/s	69.3	105	3.28	4.59	13.4
	T_1^{o}/s	46.7	51.8	21.2	25.9	21.5
	τ_c/ps	-	-	14	-	-
283	T_1/s	34.3	43.5	3.51	4.63	9.60
	η	0.78	0.66	1.67	1.61	1.14
	T_1^{dd}/s	87.4	131	4.18	5.72	16.7
	T_1^{o}/s	56.5	65.1	21.9	24.3	22.6
	τ_c/ps	-	-	11	-	-
293	T_1/s	42.4	53.9	4.30	5.37	11.5
	η	0.78	0.66	1.67	1.55	1.14
	T_1^{dd}/s	108	162	5.12	6.89	20.1
	T_1^{o}/s	69.8	80.8	26.9	24.3	26.9
	τ_c/ps	-	-	9.1	-	-
303	T_1/s	50.7	64.2	5.18	6.01	12.9
	η	0.78	0.64	1.65	1.51	1.07
	T_1^{dd}/s	129	199	6.24	7.91	24.0
	T_1^{o}/s	83.5	94.8	30.5	25.0	27.9
	τ_c/ps	-	-	7.5	-	-

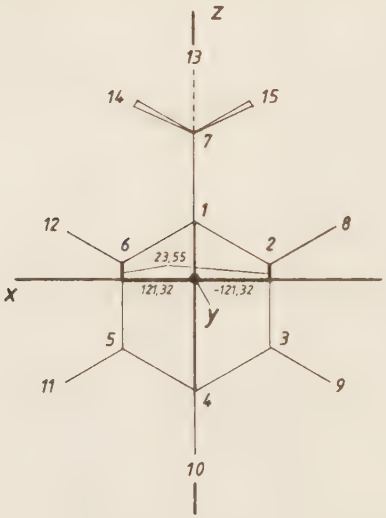
Tab. 7-8. Prehnitol

T/K		C1,3	C2	C4,6	C5	C7,9	C8	C10
253	T_1/s	16.4	21.8	1.51	15.0	2.84	4.53	3.98
	η	0.92	0.83	1.77	1.00	1.70	1.41	1.39
	T_1^{dd}/s	35.4	49.3	1.70	29.8	3.32	6.39	5.69
	T_1^{o}/s	30.6	39.1	13.5	30.2	19.6	15.6	13.2
	τ_c/ps	-	-	27	-	-	-	-
263	T_1/s	23.4	29.1	2.00	20.9	3.58	6.00	4.98
	η	0.95	0.83	1.66	1.00	1.74	1.35	1.28
	T_1^{dd}/s	49.0	69.7	2.40	41.6	4.09	8.84	7.73
	T_1^{o}/s	44.1	50.0	12.0	42.0	28.7	18.7	14.0
	τ_c/ps	-	-	19	-	-	-	-
273	T_1/s	30.6	37.1	2.71	28.4	4.25	7.67	6.63
	η	0.85	0.75	1.47	0.92	1.62	1.27	1.28
	T_1^{dd}/s	71.6	98.3	3.66	61.4	5.22	12.0	10.3
	T_1^{o}/s	53.4	59.6	10.4	52.8	22.9	21.3	18.6
	τ_c/ps	-	-	13	-	-	-	-
283	T_1/s	36.4	46.0	3.34	34.1	5.21	8.40	6.93
	η	0.78	0.70	1.36	0.84	1.60	1.08	1.10
	T_1^{dd}/s	92.8	131	4.88	80.7	6.47	15.5	12.5
	T_1^{o}/s	59.9	70.9	10.6	59.1	26.8	18.3	15.6
	τ_c/ps	-	-	9.5	-	-	-	-
293	T_1/s	43.1	52.8	4.11	39.6	5.96	9.70	8.60
	η	0.72	0.64	1.26	0.75	1.58	1.02	1.09
	T_1^{dd}/s	119	164	6.48	105	7.50	18.9	15.7
	T_1^{o}/s	67.6	77.9	11.2	63.6	29.0	19.9	19.0
	τ_c/ps	-	-	7.2	-	-	-	-
303	T_1/s	52.4	64.3	4.77	47.9	7.05	11.6	8.75
	η	0.70	0.62	1.16	0.72	1.57	0.99	0.93
	T_1^{dd}/s	149	207	8.17	132	8.93	23.3	18.7
	T_1^{o}/s	80.8	93.3	11.5	75.2	33.5	23.1	16.4
	τ_c/ps	-	-	5.7	-	-	-	-

Tab. 7-9. Isodurol

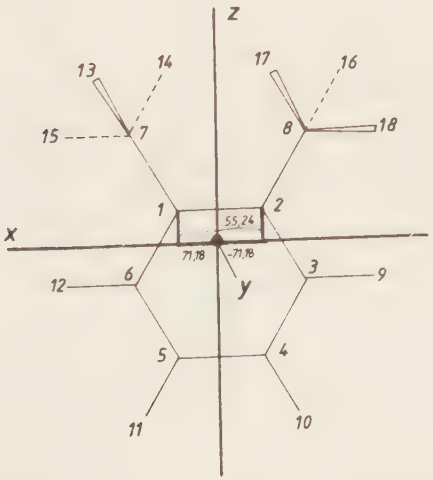
Tabellen 7-10 bis 7-18. Berechnete optimierte Bindungslängen r und Bindungswinkel δ für die Methylbenzole. Die Abbildungen unter den Tabellen enthalten die benutzte Numerierung der Atome und die Lage des berechneten Trägheitsachsensystems (Abstände in pm). In der Tabellenunterschrift sind in Klammern die berechneten Trägheitsmomente I_x, I_y und I_z in 10^{-47} kg m^2 angegeben.

Atome	r/pm	δ/°
C1-C2,C1-C6	141.52	
C2-C3,C5-C6	140.54	
C3-C4,C4-C5	140.52	
C1-C7	150.50	
C2-H8,C6-H12	109.12	
C3-H9,C5-H11	109.07	
C4-H10	109.04	
C7-H13,H14,H15	110.99	
C6-C1-C2		118.03
C1-C2-C3,C1-C6-C5		120.99
C2-C3-C4,C6-C5-C4		120.24
C3-C4-C5		119.52
C1-C2-H8,C1-C6-H12		120.24
C4-C3-H9,C4-C5-H11		119.97
C1-C7-H13,H14,H15		111.46



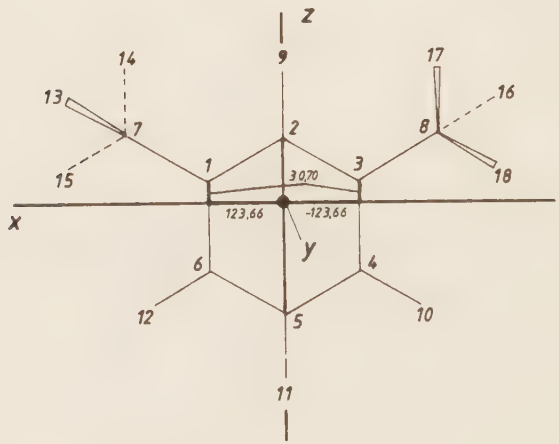
Tab. 7-10. Toluol(I_x= 337.11, 333.45[§]; I_y= 485.65, 479.99[§]; I_z= 153.84, 146.52[§]), [§]{100}

Atome	r/pm	δ/°
C1-C2	142.35	
C1-C6,C2-C3	141.86	
C3-C4,C5-C6	140.04	
C4-C5	140.46	
C1-C7,C2-C8	150.89	
C3-H9,C6-H12	109.24	
C4-H10,C5-H11	109.05	
C7-H13,H14,H15;C8-H16,H17,H18	110.97	
C6-C1-C2,C3-C2-C1		118.67
C1-C6-C5,C2-C3-C4		121.80
C3-C4-C5,C6-C5-C4		119.53
C6-C1-C7,C3-C2-C8		117.77
C1-C6-H12,C2-C3-H9		119.85
C3-C4-H10,C6-C5-H11		120.24
C1-C7-H13.H14,H15;C2-C8-H16,H17,H18		111.67



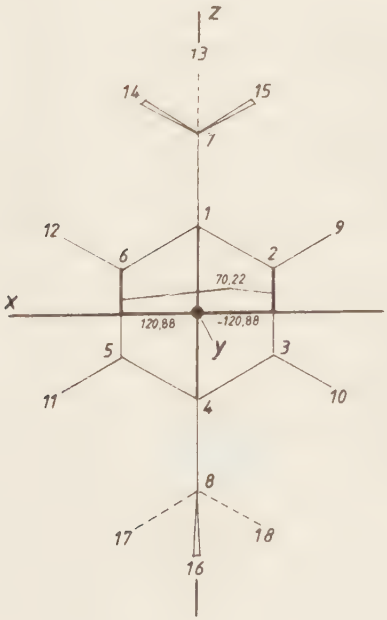
Tab. 7-11. o-Xylol (I_x= 389.04, I_y= 656.74, I_z= 278.30).

Atome	r/pm	δ/°
C1-C2,C2-C3	141.42	
C1-C6,C3-C4	141.37	
C4-C5,C5-C6	140.40	
C1-C7,C3-C8	150.56	
C2-H9	109.25	
C4-H10,C6-H12	109.13	
C5-H11	109.07	
C7-H13,H14,H15;C8-H16,H17,H18	111.00	
C1-C2-C3		121.95
C6-C1-C2,C4-C3-C2		119.02
C1-C6-C5,C3-C4-C5		119.84
C4-C5-C6		120.32
C2-C1-C7,C2-C3-C8		120.88
C5-C4-H10,C5-C6-C12		118.97
C1-C7-H13,H14,H15;C3-C8-H16,H17,H18		111.47



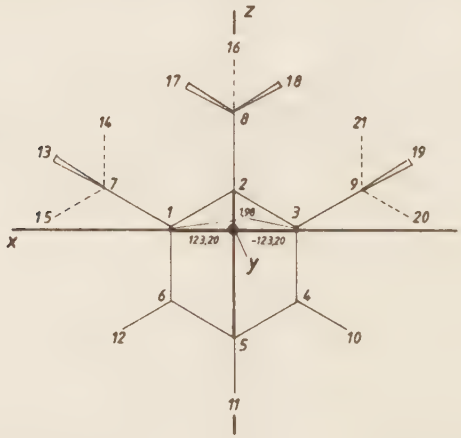
Tab. 7-12. m-Xylol (I_x= 237.78, I_y= 709.40, I_z= 482.24).

Atome	r/pm	δ/°
C1-C2,C1-C6,C3-C4,C4-C5	141.35	
C2-C3,C5-C6	140.45	
C1-C7,C4-C8	150.45	
C2-C9,C3-C10,C5-C11,C6-H12	109.17	
C7-H13,H14,H15;C8-H16,H17,H18	111.00	
C6-C1-C2,C3-C4-C5		117.56
C1-C2-C3,C2-C3-C4,C1-C6-C5,C4-C5-C6		121.22
C1-C2-H9,C1-C6-H12,C4-C3-H10, C4-C5-H11		120.22
C1-C7-H13,H14,H15;C4-C8-H16,H17,H18		111.46



Tab. 7-13. p-Xylol (I_x= 592.50, I_y= 740.17, I_z= 158.30).

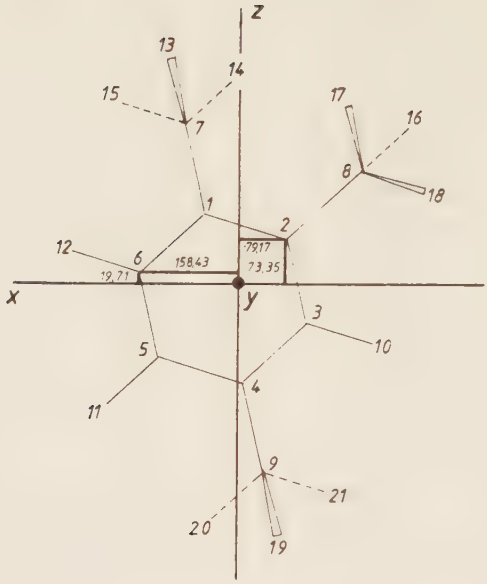
Atome	r/pm	δ/°
C1-C2,C2-C3	142.82	
C1-C6,C3-C4	141.47	
C4-C5,C5-C6	139.98	
C1-C7,C3-C9	151.06	
C2-C8	151.21	
C4-H10,C6-H12	109.21	
C5-H11	109.04	
C7-H13,H14,H15;C9-H19,H20,H21	110.98	
C8-H16,H17,H18	110.96	
C1-C2-C3		119.24
C6-C1-C2,C4-C3-C2		120.38
C1-C6-C5,C3-C4-C5		120.30
C4-C5-C6		119.39
C2-C1-C7,C2-C3-C9		123.87
C5-C4-H10,C5-C6-H12		118.49
C1-C7-H13,H14,H15;C3-C9-H19,H20,H21		111.79
C2-C8-H16,H17,H18		112.03



Tab. 7-14. Hemimellitol (I_x= 380.63, I_y= 865.70, I_z= 500.93).

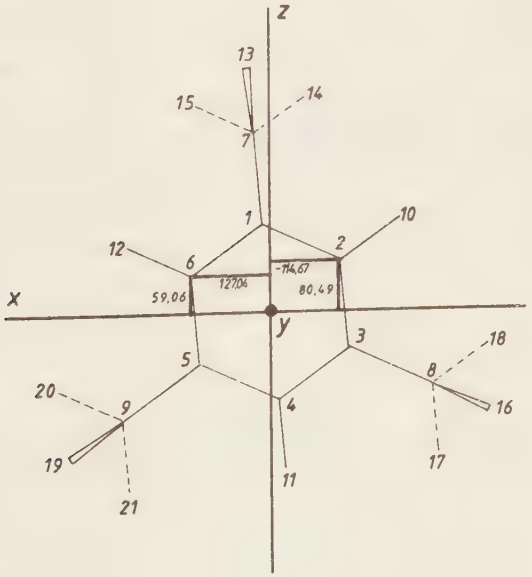
Atome	r/pm	δ/°
C1-C2	142.21	
C2-C3	141.67	
C3-C4	141.07	
C4-C5	141.22	
C5-C6	140.07	
C6-C1	141.68	
C1-C7	150.81	
C2-C8	150.92	
C4-C9	150.44	
C3-H10	109.34	
C5-H11	109.16	
C6-H12	109.24	
C7-H13,H14,H15	110.98	
C8-H16,H17,H18	110.98	
C9-H19,H20,H21	111.00	
C1-C2-C3		118.87
C2-C3-C4		122.89
C3-C4-C5		117.47
C4-C5-C6		120.56
C5-C6-C1		122.03
C6-C1-C2		118.19
C1-C2-C8		123.64
C2-C1-C7		123.66
C3-C4-C9		121.35
C4-C3-H10		118.42
C4-C5-H11		120.62
C5-C6-H12		118.17
C1-C7-H13,H14,H15		111.70
C2-C8-H16,H17,H18		111.72
C3-C9-H19,H20,H21		111.47

Tab. 7-15.



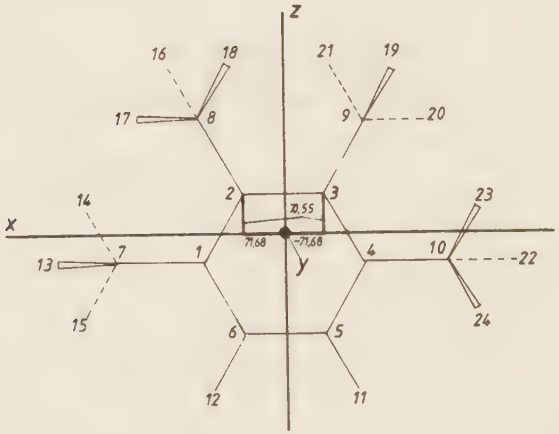
Tab. 7-15. Pseudocumol (I_x=655.85, I_y= 936.95, I_z= 297.01).

Atome	r/pm	δ/°
C1-C2,C2-C3,C3-C4,C4-C5,C5-C6,C6-C1	141.26	
C1-C7,C3-C8,C5-C9	150.58	
C2-H10,C4-H11,C6-H12	109.25	
C7-H13,H14,H15;C8-H16,H17,H18; C9-H19,H20,H21	110.99	
C-C-C		120.00
C-C-H10,H11,H12		120.00
C1-C7-H13,H14,H15;C3-C8-H16,H17,H18; C5-C9-H19,H20,H21		111.48



Tab. 7-16. Mesitylen (I_x= 486.43, I_y= 956.90, I_z= 486.43).

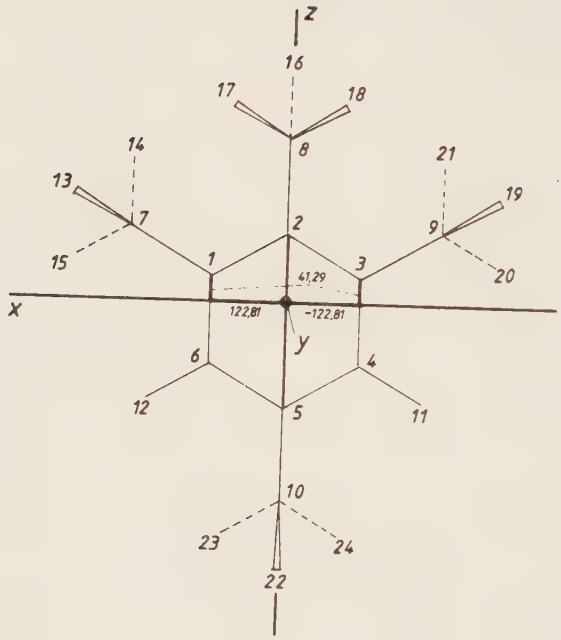
Atome	r/pm	δ/°
C1-C2,C3-C4	142.45	
C2-C3	143.35	
C1-C6,C4-C5	141.31	
C5-C6	139.51	
C1-C7,C4-C10	151.01	
C2-C8,C3-C9	151.37	
C5-H11,C6-H12	109.23	
C7-H13,H14,H15;C10-H22,H23,H24	110.99	
C8-H16,H17,H18;C9-H19,H20,H21	110.95	
C2-C1-C6,C3-C4-C5		118.82
C1-C2-C3,C4-C3-C2		120.00
C1-C6-C5,C4-C5-C6		121.18
C6-C1-C7,C5-C4-C10		116.75
C1-C2-C8,C4-C3-C9		119.30
C4-C5-H11,C1-C6-H12		120.33
C1-C7-H13,H14,H15;C4-C10-H22,H23,H24		111.83
C2-C8-H16,H17,H18;C3-C9-H19,H20,H21		112.13



Tab. 7-17. Prehnitol (I_x= 430.02, I_y= 1121.7, I_z= 712.74).

Atome	r/pm	δ/°
C1-C2,C2-C3	142.66	
C1-C6,C3-C4	141.37	
C4-C5,C5-C6	140.85	
C1-C7,C3-C9	151.11	
C2-C8	151.13	
C5-C10	150.52	
C4-H11,C6-H12	109.32	
C7-H13,H14,H15;C9-H19,H20,H21	110.97	
C8-H16,H17,H18	110.97	
C10-H22,H23,H24	111.00	
C2-C1-C6,C2-C3-C4		120.59
C1-C2-C3		118.83
C3-C4-C5,C1-C6-C5		121.31
C4-C5-C6		117.38
C2-C1-C7,C2-C3-C9		123.72
C5-C4-H11,C5-C6-H12		118.68
C1-C7-H13,H14,H15;C3-C9-H19,H20,H21		111.78
C2-C8-H16,H17,H18		112.05
C5-C10-H22,H23,H24		111.47

Tab. 7-18.



Tab. 7-18.. Isodurol (I_x= 677.92, I_y= 1161.4, I_z= 504.66).

Tabellen 7-19a bis 7-27a. Berechnete Rotationsdiffusionskonstanten R_i, Methylsprungraten W_n und Zielfunktionswerte F für die Methylbenzole mit verschiedenen molekularen Gesamtbewegungen.

Tabellen 7-19b bis 7-27b. Mit den optimierten Rotationsdiffusionskonstanten und Methylsprungraten (Tabellen a) berechnete theoretische dipolare Relaxationszeiten (theo) für die Methylbenzole mit verschiedenen molekularen Gesamtbewegungen. Zum Vergleich sind die experimentellen Relaxationszeiten (exp) angegeben.

Abbildungen 7-1a bis 7-8d. Arrhenius-Auftragung der berechneten Rotationsdiffusionskonstanten R_i und Methylsprungraten W_n für die Methylbenzole mit verschiedenen molekularen Gesamtbewegungen. Die eingezeichneten Arrhenius-Geraden wurden aus einer Ausgleichsrechnung ermittelt (Abschnitt 8.5.3 und 8.6.1).

	$R_i/10^{10}$ rad^2 s^{-1}			$W/10^{11}$ s^{-1}	
T/K	R_x	R_y	R_z	C7	F
183	0.430	R_x	R_x	1.94	$8.94 \cdot 10^{-2}$
	0.314	R_x	0.759	15.3	$4.82 \cdot 10^{-3}$
	0.166	0.505	R_y	14.9	$5.95 \cdot 10^{-3}$
203	1.16	R_x	R_x	4.49	$5.16 \cdot 10^{-2}$
	0.916	R_x	1.83	10.2	$2.81 \cdot 10^{-5}$
	0.581	1.32	R_y	10.3	$5.83 \cdot 10^{-6}$
	0.583	1.32	1.33	10.3	$5.83 \cdot 10^{-6}$
223	2.19	R_x	R_x	5.63	$5.63 \cdot 10^{-2}$
	1.70	R_x	3.51	9.55	$8.24 \cdot 10^{-6}$
	1.05	2.50	R_y	9.68	$5.06 \cdot 10^{-5}$
	1.86	1.54	3.76	9.52	$6.68 \cdot 10^{-6}$
243	3.54	R_x	R_x	6.74	$4.73 \cdot 10^{-2}$
	2.82	R_x	5.48	9.41	$3.69 \cdot 10^{-5}$
	1.84	4.00	R_y	9.55	$1.00 \cdot 10^{-4}$
	4.20	1.63	7.56	9.18	$8.93 \cdot 10^{-6}$
263	5.49	R_x	R_x	7.55	$4.60 \cdot 10^{-2}$
	4.39	R_x	8.45	9.56	$1.47 \cdot 10^{-5}$
	2.88	6.21	R_y	9.76	$6.71 \cdot 10^{-5}$
	5.86	3.08	10.7	9.33	$7.15 \cdot 10^{-8}$
283	7.40	R_x	R_x	7.68	$5.74 \cdot 10^{-2}$
	5.74	R_x	11.9	9.48	$1.77 \cdot 10^{-4}$
	3.52	8.47	R_y	9.78	$1.92 \cdot 10^{-4}$
	5.05	6.46	10.8	9.58	$1.73 \cdot 10^{-4}$
303	9.52	R_x	R_x	8.14	$5.13 \cdot 10^{-2}$
	7.50	R_x	15.0	9.55	$3.16 \cdot 10^{-4}$
	4.79	10.8	R_y	9.91	$5.45 \cdot 10^{-4}$

Tab. 7-19a. Toluol

T/K	Modell	T_1^{dd}(exp)/s und T_1^{dd}(theo)/s C1	C2,C6	C3,C5	C4	C7	
183		19.2	1.28	1.22	0.88	3.43	exp
	$R_x=R_y=R_z$	21.5	1.18	1.17	1.16	3.41	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	20.4	1.25	1.23	0.86	3.42	
	$R_x\neq R_y=R_z$	20.6	1.25	1.22	0.86	3.42	
203		56.5	3.35	3.29	2.50	8.82	exp
	$R_x=R_y=R_z$	58.1	3.20	3.15	3.15	8.80	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	56.2	3.36	3.29	2.50	8.82	
	$R_x\neq R_y=R_z$	56.5	3.35	3.29	2.50	8.82	
	$R_x\neq R_y\neq R_z$	56.5	3.35	3.29	2.50	8.82	
223		104	6.32	6.18	4.65	14.4	exp
	$R_x=R_y=R_z$	108	6.01	5.92	5.92	14.4	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	104	6.31	6.19	4.65	14.4	
	$R_x\neq R_y=R_z$	105	6.31	6.18	4.64	14.4	
	$R_x\neq R_y\neq R_z$	104	6.31	6.19	4.65	14.4	
243		167	10.2	9.98	7.71	20.6	exp
	$R_x=R_y=R_z$	173	9.73	9.59	9.58	20.5	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	168	10.2	9.98	9.70	20.6	
	$R_x\neq R_y=R_z$	167	10.2	9.98	7.69	20.6	
	$R_x\neq R_y\neq R_z$	167	10.2	9.98	7.71	20.6	
263		256	15.8	15.5	12.0	27.5	exp
	$R_x=R_y=R_z$	264	15.1	14.9	14.9	27.4	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	257	15.8	15.5	12.0	27.5	
	$R_x\neq R_y=R_z$	258	15.8	15.5	12.0	27.5	
	$R_x\neq R_y\neq R_z$	256	15.8	15.5	12.0	27.5	
283		338	21.5	20.8	15.7	32.2	exp
	$R_x=R_y=R_z$	350	20.3	20.1	20.0	32.1	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	338	21.4	20.9	15.7	32.2	
	$R_x\neq R_y=R_z$	340	21.4	20.9	15.7	32.2	
	$R_x\neq R_y\neq R_z$	338	21.4	20.9	15.7	32.3	
303		424	27.4	27.0	20.6	37.5	exp
	$R_x=R_y=R_z$	445	26.1	25.8	25.8	37.3	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	431	27.4	26.9	20.5	37.4	
	$R_x\neq R_y=R_z$	433	27.4	26.8	20.5	37.4	

Tab. 7-19b. Toluol

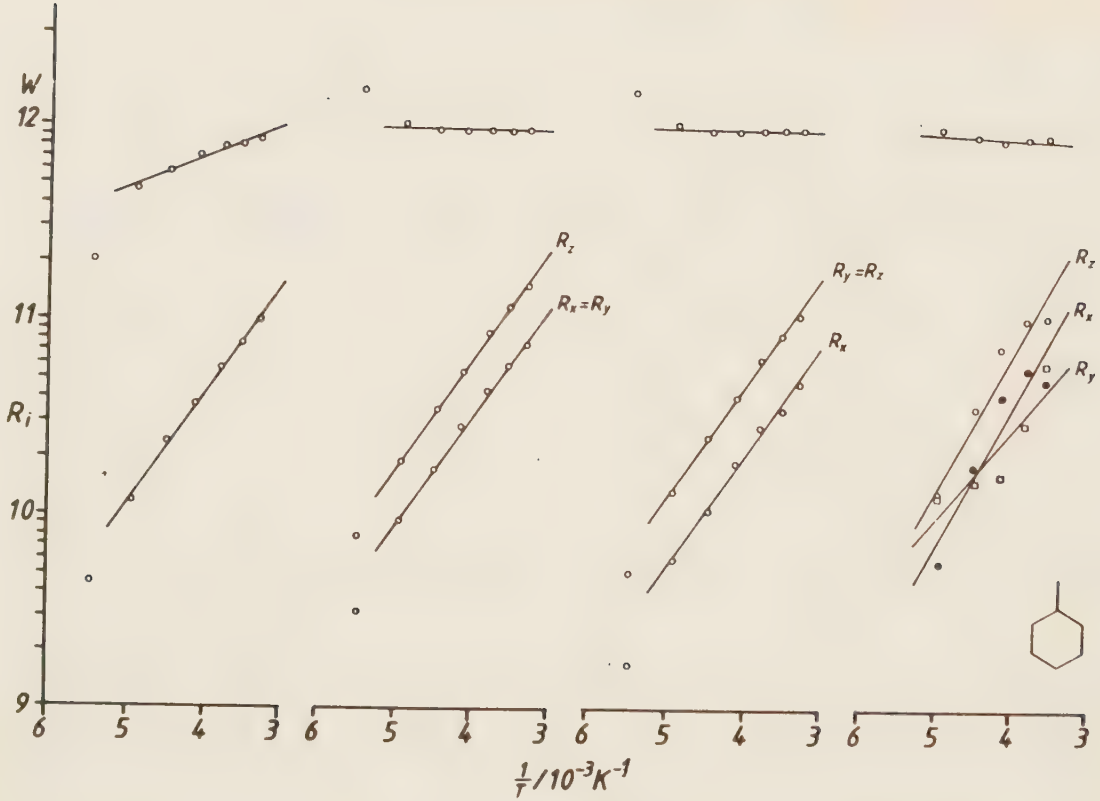


Abb. 7-1a. Abb. 7-1b. Abb. 7-1c. Abb. 7-1d.

Toluol

	$R_i/10^{10}$ rad^2 s^{-1}			$W/10^{11}$ s^{-1}	
T/K	R_x	R_y	R_z	C7,C8	F
253	2.56	R_x	R_x	1.99	$2.29 \cdot 10^{-02}$
	2.23	R_x	3.40	2.06	$7.11 \cdot 10^{-05}$
	1.77	2.77	R_y	2.11	$5.58 \cdot 10^{-05}$
	0.536	7.53	1.40	2.09	$3.95 \cdot 10^{-16}$
263	3.27	R_x	R_x	2.55	$2.09 \cdot 10^{-02}$
	2.87	R_x	4.29	2.64	$5.11 \cdot 10^{-05}$
	2.30	3.53	R_y	2.70	$3.79 \cdot 10^{-05}$
	0.846	8.25	1.84	2.72	$9.83 \cdot 10^{-18}$
273	4.00	R_x	R_x	3.19	$1.85 \cdot 10^{-02}$
	3.54	R_x	5.17	3.29	$1.07 \cdot 10^{-04}$
	2.88	4.30	R_y	3.36	$8.76 \cdot 10^{-05}$
	0.757	13.8	2.07	3.27	$5.77 \cdot 10^{-16}$
283	4.61	R_x	R_x	4.02	$1.22 \cdot 10^{-02}$
	4.24	R_x	5.57	4.12	$2.83 \cdot 10^{-03}$
	3.66	4.87	R_y	4.18	$2.74 \cdot 10^{-03}$
293	6.08	R_x	R_x	5.66	$1.73 \cdot 10^{-03}$
	5.88	R_x	6.59	5.72	$4.00 \cdot 10^{-05}$
	5.55	6.23	R_y	5.75	$4.48 \cdot 10^{-05}$
303	6.79	R_x	R_x	6.46	$3.06 \cdot 10^{-03}$
	6.54	R_x	7.40	6.53	$1.01 \cdot 10^{-03}$
	6.14	6.96	R_y	6.57	$1.03 \cdot 10^{-03}$

Tab. 20a. o-Xylol

T/K	Modell	T_1^{dd}(exp)/s und T_1^{dd}(theo)/s C1,C2	C3,C6	C4,C5	C7,C8	
253		143	7.60	6.41	9.60	exp
	$R_x=R_y=R_z$	146	7.06	6.92	9.57	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	142	7.61	6.43	9.61	
	$R_x\neq R_y=R_z$	142	7.61	6.43	9.61	
	$R_x\neq R_y\neq R_z$	143	7.60	6.41	9.60	
263		183	9.69	8.23	12.3	exp
	$R_x=R_y=R_z$	186	9.03	8.84	12.4	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	182	9.70	8.25	12.3	
	$R_x\neq R_y=R_z$	182	9.70	8.25	12.3	
	$R_x\neq R_y\neq R_z$	183	9.69	8.23	12.3	
273		225	11.8	10.1	15.2	exp
	$R_x=R_y=R_z$	228	11.0	10.8	15.2	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	224	11.8	10.1	15.2	
	$R_x\neq R_y=R_z$	224	11.8	10.1	15.2	
	$R_x\neq R_y\neq R_z$	225	11.8	10.1	15.2	
283		270	13.3	11.7	18.3	exp
	$R_x=R_y=R_z$	266	12.8	12.5	18.4	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	262	13.4	11.9	18.4	
	$R_x\neq R_y=R_z$	262	13.4	11.9	18.4	
293		349	17.2	16.2	25.1	exp
	$R_x=R_y=R_z$	352	16.8	16.5	25.1	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	350	17.2	16.2	25.1	
	$R_x\neq R_y=R_z$	350	17.2	16.2	25.1	
303		384	19.3	18.2	28.4	exp
	$R_x=R_y=R_z$	394	18.8	18.4	28.3	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	391	19.2	18.0	28.3	
	$R_x\neq R_y=R_z$	392	19.2	18.0	28.3	

Tab. 7-20b. o-Xylol

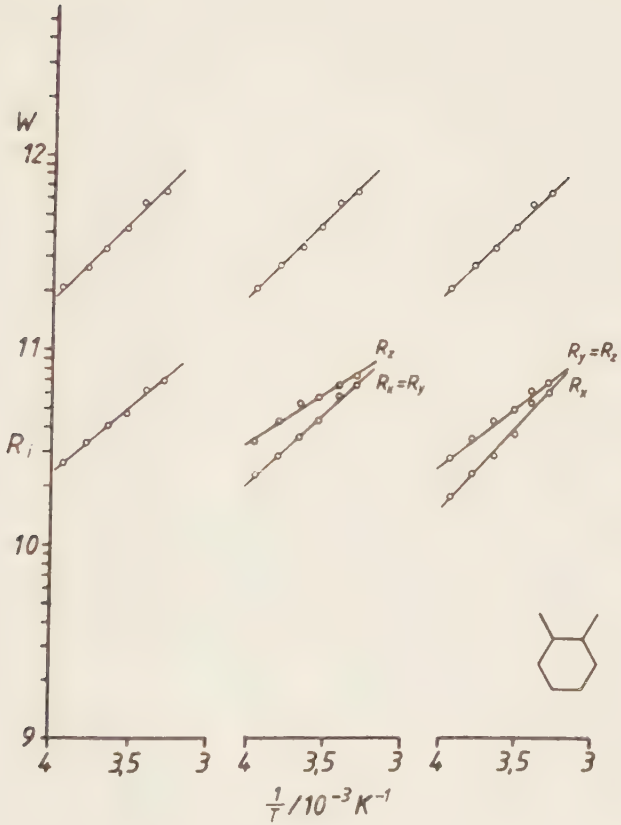


Abb. 7-2a. Abb. 7-2b. Abb. 7-2c.

o-Xylol

	$R_i/10^{10}$ rad^2 s^{-1}			$W/10^{12}$ s^{-1}	
T/K	R_x	R_y	R_z	C7,C8	F
233	1.44	R_x	R_x	1.57	$4.92 \cdot 10^{-2}$
	1.61	R_x	0.809	5.70	$1.17 \cdot 10^{-3}$
	2.18	1.16	R_y	5.77	$1.38 \cdot 10^{-3}$
243	1.85	R_x	R_x	1.67	$7.03 \cdot 10^{-2}$
	2.08	R_x	0.959	5.37	$8.93 \cdot 10^{-3}$
	2.90	1.45	R_y	5.28	$9.71 \cdot 10^{-3}$
263	2.82	R_x	R_x	2.02	$6.28 \cdot 10^{-2}$
	3.19	R_x	1.44	4.63	$1.27 \cdot 10^{-3}$
	4.51	2.20	R_y	4.66	$1.61 \cdot 10^{-3}$
283	3.85	R_x	R_x	2.37	$6.54 \cdot 10^{-2}$
	4.36	R_x	1.91	4.84	$4.23 \cdot 10^{-4}$
	6.26	2.96	R_y	4.88	$6.63 \cdot 10^{-4}$
303	5.00	R_x	R_x	2.63	$7.75 \cdot 10^{-2}$
	5.72	R_x	2.28	5.16	$3.28 \cdot 10^{-4}$
	8.53	3.73	R_y	5.21	$6.33 \cdot 10^{-4}$

Tab. 7-21a. m-Xylol

T/K	Modell	T_1^{dd}(exp)/s und T_1^{dd}(theo)/s C1,C3	C2	C4,C6	C5	C7,C8	
233		69.7	4.52	3.58	4.34	13.8	exp
	$R_x=R_y=R_z$	72.9	4.04	3.97	3.91	13.8	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	71.1	4.49	3.54	4.31	13.8	
	$R_x\neq R_y=R_z$	71.3	4.48	3.54	4.30	13.8	
243		85.4	5.92	4.60	5.67	17.2	exp
	$R_x=R_y=R_z$	93.2	5.17	5.08	5.01	17.1	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	90.5	5.80	4.47	5.56	17.1	
	$R_x\neq R_y=R_z$	90.8	5.78	4.48	5.54	17.1	
263		135	8.95	6.89	8.59	25.1	exp
	$R_x=R_y=R_z$	142	7.90	7.77	7.65	25.0	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	138	8.88	6.81	8.51	25.1	
	$R_x\neq R_y=R_z$	138	8.87	6.81	8.50	25.1	
283		185	12.2	9.30	11.7	33.1	exp
	$R_x=R_y=R_z$	193	10.8	10.6	10.4	33.0	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	187	12.1	9.24	11.6	33.1	
	$R_x\neq R_y=R_z$	188	12.1	9.23	11.6	33.1	
303		239	16.0	11.9	15.3	41.4	exp
	$R_x=R_y=R_z$	250	14.0	13.7	13.5	41.3	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	242	15.9	11.8	15.2	41.4	
	$R_x\neq R_y=R_z$	243	15.9	11.8	15.2	41.4	

Tab. 7-21b. m-Xylol

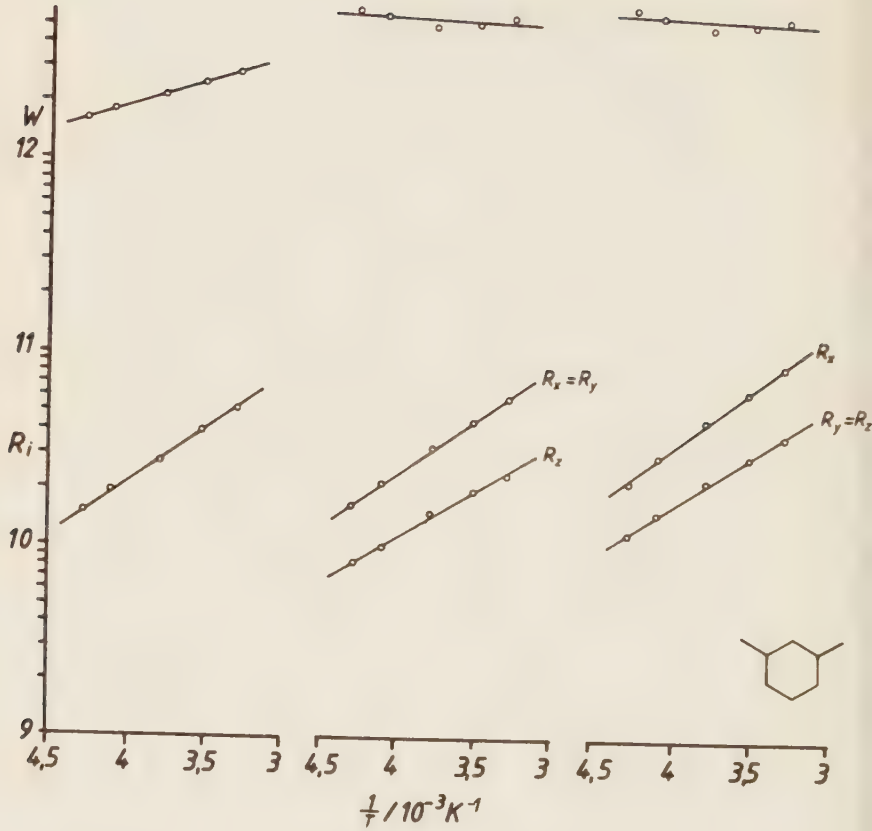


Abb. 7-3a.

Abb. 7-3b.
m-Xylol

Abb. 7-3c

T/K	$R_i/10^{10}$ rad^2 s^{-1}			$W/10^{12}$ s^{-1}	F
	R_x	R_y	R_z	C7,C8	
293	5.30	R_x	R_x	0.980	$1.97 \cdot 10^{-02}$
	3.65	R_x	9.43	1.93	$4.93 \cdot 10^{-20}$
	1.54	6.16	R_y	2.19	$1.94 \cdot 10^{-20}$
303	6.55	R_x	R_x	1.05	$2.36 \cdot 10^{-02}$
	4.39	R_x	12.0	2.00	$6.25 \cdot 10^{-20}$
	1.65	7.70	R_z	2.28	$3.91 \cdot 10^{-20}$

Tab. 7-22a. p-Xylol

T/K	Modell	T_1^{dd}(exp)/s und T_1^{dd}(theo)/s			
		C1,C4	C2,C3,C5,C6	C7,C8	
293		236	15.1	30.6	exp
	$R_x=R_y=R_z$	258	14.6	30.4	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	236	15.1	30.6	
	$R_x\neq R_y=R_z$	236	15.1	30.6	
303		287	18.7	35.5	exp
	$R_x=R_y=R_z$	317	18.0	35.2	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	287	18.7	35.5	
	$R_x\neq R_y=R_z$	287	18.7	35.5	

Tab. 7-22b. p-Xylol

	$R_i/10^{10}$ rad^2 s^{-1}			$W/10^{11}$ s^{-1}	$W/10^{12}$ s^{-1}	
T/K	R_x	R_y	R_z	C7,C9	C8	F
253	1.26	R_x	R_x	1.40	1.33	$4.62 \cdot 10^{-2}$
	1.15	R_x	1.67	1.33	2.58	$3.41 \cdot 10^{-2}$
	0.928	1.39	R_y	1.35	2.58	$3.40 \cdot 10^{-2}$
263	1.73	R_x	R_x	1.73	1.37	$6.16 \cdot 10^{-2}$
	1.55	R_x	2.40	1.64	2.45	$4.48 \cdot 10^{-2}$
	1.20	1.94	R_y	1.67	2.44	$4.47 \cdot 10^{-2}$
273	2.18	R_x	R_x	1.99	1.50	$5.08 \cdot 10^{-2}$
	1.94	R_x	3.08	1.88	2.56	$3.26 \cdot 10^{-2}$
	1.48	2.47	R_y	1.93	2.57	$3.23 \cdot 10^{-2}$
283	2.61	R_x	R_x	2.37	1.69	$4.91 \cdot 10^{-2}$
	2.32	R_x	3.68	2.24	2.78	$3.04 \cdot 10^{-2}$
	1.77	2.95	R_y	2.29	2.79	$3.02 \cdot 10^{-2}$
293	3.22	R_x	R_x	2.86	1.85	$3.42 \cdot 10^{-2}$
	2.86	R_x	4.55	2.71	2.85	$1.46 \cdot 10^{-2}$
	2.19	3.64	R_y	2.78	2.86	$1.45 \cdot 10^{-2}$
303	3.75	R_x	R_x	3.15	2.03	$3.30 \cdot 10^{-2}$
	3.33	R_x	5.31	2.99	3.04	$1.30 \cdot 10^{-2}$
	2.54	4.25	R_y	3.07	3.06	$1.29 \cdot 10^{-2}$

Tab. 7-23a. Hemimellitol

T/K	Modell	T_1^{dd}(exp)/s und T_1^{dd}(theo)/s C1,C3	C2	C4,C6	C5	C7,C9	C8	
253		81.0	90.7	3.52	3.13	5.64	12.7	exp
	$R_x=R_y=R_z$	74.6	107	3.47	3.40	5.70	12.6	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	74.5	104	3.65	3.12	5.71	12.6	
	$R_x\neq R_y=R_z$	74.6	104	3.65	3.12	5.70	12.6	
263		111	119	4.87	4.26	7.34	16.6	exp
	$R_x=R_y=R_z$	102	147	4.77	4.67	7.43	16.4	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	102	141	5.05	4.21	7.43	16.4	
	$R_x\neq R_y=R_z$	102	141	5.05	4.21	7.43	16.4	
273		140	162	6.10	5.16	8.80	20.3	exp
	$R_x=R_y=R_z$	128	185	6.03	5.91	8.93	20.1	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	127	177	6.41	5.29	8.94	20.2	
	$R_x\neq R_y=R_z$	127	177	6.41	5.29	8.93	20.2	
283		166	191	7.32	6.21	10.5	23.9	exp
	$R_x=R_y=R_z$	152	220	7.19	7.04	10.6	23.7	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	152	211	7.65	6.31	10.6	23.7	
	$R_x\neq R_y=R_z$	152	211	7.64	6.30	10.6	23.7	
293		198	238	9.25	7.85	12.9	28.7	exp
	$R_x=R_y=R_z$	188	271	8.89	8.71	13.0	28.4	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	187	260	9.45	7.80	13.0	28.5	
	$R_x\neq R_y=R_z$	187	260	9.44	7.80	13.0	28.5	
303		229	278	10.8	9.14	14.6	32.9	exp
	$R_x=R_y=R_z$	218	315	10.4	10.2	14.7	32.6	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	217	302	11.0	9.08	14.7	32.7	
	$R_x\neq R_y=R_z$	217	302	11.0	9.08	14.7	32.7	

Tab. 7-23b. Hemimellitol

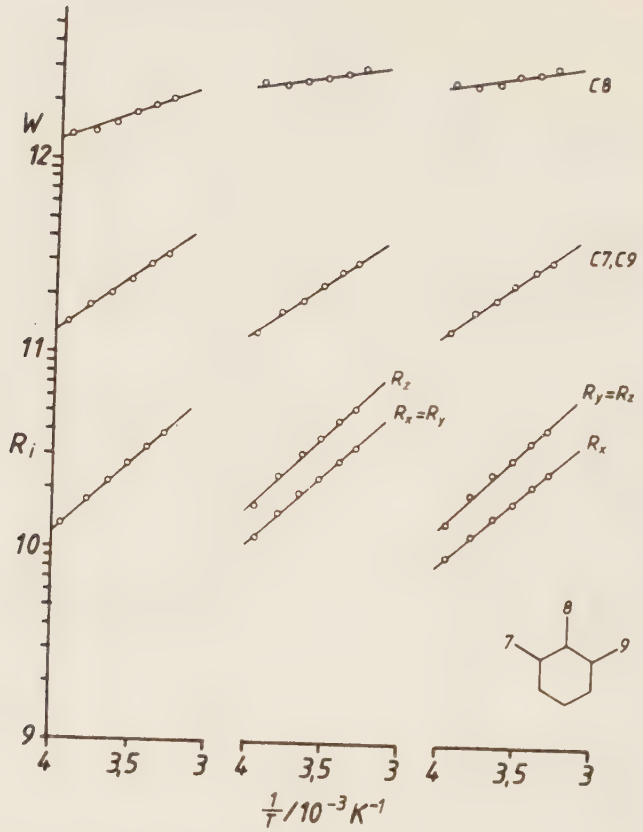


Abb. 7-4a. Abb. 7-4b. Abb. 7-4c

Hemimellitol

	$R_i/10^{10}$ rad^2 s^{-1}			$W/10^{11}$ s^{-1}	$W/10^{11}$ s^{-1}	$W/10^{12}$ s^{-1}	
T/K	R_x	R_y	R_z	C7	C8	C9	F
233	0.756	R_x	R_x	0.752	0.925	0.383	$3.57 \cdot 10^{-2}$
	0.547	R_x	1.29	0.963	0.949	4.72	$5.40 \cdot 10^{-4}$
	0.305	0.862	R_y	0.996	0.990	4.22	$6.17 \cdot 10^{-5}$
	0.205	1.10	0.697	1.00	1.00	3.65	$1.96 \cdot 10^{-5}$
243	1.01	R_x	R_x	0.927	1.21	0.522	$3.16 \cdot 10^{-2}$
	0.743	R_x	1.67	1.15	1.24	4.21	$4.83 \cdot 10^{-4}$
	0.433	1.14	R_y	1.19	1.29	3.99	$7.61 \cdot 10^{-5}$
	0.231	1.66	0.832	1.20	1.30	3.53	$8.95 \cdot 10^{-6}$
263	1.72	R_x	R_x	1.40	1.83	0.785	$2.92 \cdot 10^{-2}$
	1.29	R_x	2.78	1.67	1.87	2.90	$1.18 \cdot 10^{-3}$
	0.778	1.94	R_y	1.74	1.95	2.96	$6.91 \cdot 10^{-4}$
	0.267	3.56	1.25	1.75	1.97	2.85	$5.10 \cdot 10^{-4}$
283	2.58	R_x	R_x	2.03	2.48	1.09	$2.73 \cdot 10^{-2}$
	1.94	R_x	4.15	2.41	2.54	3.35	$7.25 \cdot 10^{-4}$
	1.19	2.89	R_y	2.51	2.65	3.29	$5.10 \cdot 10^{-4}$
	0.749	3.90	2.22	2.54	2.69	3.20	$4.84 \cdot 10^{-4}$
303	3.84	R_x	R_x	2.96	3.41	1.49	$2.69 \cdot 10^{-2}$
	2.88	R_x	6.20	3.51	3.49	4.04	$2.63 \cdot 10^{-4}$
	1.76	4.31	R_y	3.66	3.65	3.98	$9.14 \cdot 10^{-5}$
	1.55	4.70	3.97	3.68	3.67	3.95	$8.71 \cdot 10^{-5}$

Tab. 7-24a. Pseudocumol

T/K	Modell	T_1^{dd}(exp)/s und T_1^{dd}(theo)/s C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	
233		40.3	41.3	2.33	35.8	1.98	2.29	3.27	3.63	6.20	exp
	$R_x=R_y=R_z$	44.1	44.5	2.12	37.6	2.08	2.09	3.23	3.60	6.18	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	40.2	41.6	2.32	35.4	2.01	2.28	3.27	3.63	6.20	
	$R_x\neq R_y=R_z$	40.3	41.3	2.33	35.6	1.99	2.29	3.27	3.63	6.20	
	$R_x\neq R_y\neq R_z$	40.4	41.2	2.33	35.7	1.98	2.29	3.27	3.63	6.20	
243		53.9	55.2	3.09	47.8	2.64	3.04	4.18	4.78	8.31	exp
	$R_x=R_y=R_z$	58.4	59.2	2.83	50.1	2.77	2.79	4.13	4.74	8.29	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	53.6	55.5	3.08	47.5	2.69	3.02	4.18	4.78	8.31	
	$R_x\neq R_y=R_z$	53.7	55.2	3.09	47.7	2.66	3.03	4.18	4.78	8.31	
	$R_x\neq R_y\neq R_z$	53.9	55.1	3.09	47.8	2.64	3.04	4.18	4.78	8.31	
263		90.5	93.5	5.25	83.2	4.49	5.16	6.68	7.68	13.7	exp
	$R_x=R_y=R_z$	98.5	100	4.83	85.3	4.73	4.75	6.60	7.61	13.7	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	91.0	94.3	5.23	81.2	4.59	5.13	6.67	7.67	13.7	
	$R_x\neq R_y=R_z$	91.2	93.7	5.25	81.4	4.55	5.16	6.67	7.68	13.7	
	$R_x\neq R_y\neq R_z$	91.6	93.5	5.26	81.7	4.51	5.17	6.67	7.68	13.7	
283		136	142	7.86	122	6.72	7.73	9.84	10.9	20.1	exp
	$R_x=R_y=R_z$	147	149	7.24	128	7.10	7.12	9.73	10.8	20.0	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	136	140	7.83	122	6.88	7.69	9.84	10.9	20.1	
	$R_x\neq R_y=R_z$	136	140	7.85	122	6.82	7.72	9.84	10.9	20.1	
	$R_x\neq R_y\neq R_z$	137	139	7.85	122	6.79	7.72	9.83	10.9	20.1	
303		202	208	11.7	182	10.1	11.5	14.5	15.6	29.2	exp
	$R_x=R_y=R_z$	190	220	10.8	190	10.6	10.6	14.3	15.5	29.1	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	202	208	11.7	181	10.2	11.5	14.5	15.6	29.2	
	$R_x\neq R_y=R_z$	203	207	11.7	181	10.2	11.5	14.5	15.6	29.2	
	$R_x\neq R_y\neq R_z$	203	207	11.7	182	10.1	11.5	14.5	15.6	29.2	

Tab. 7-24b. Pseudocumol

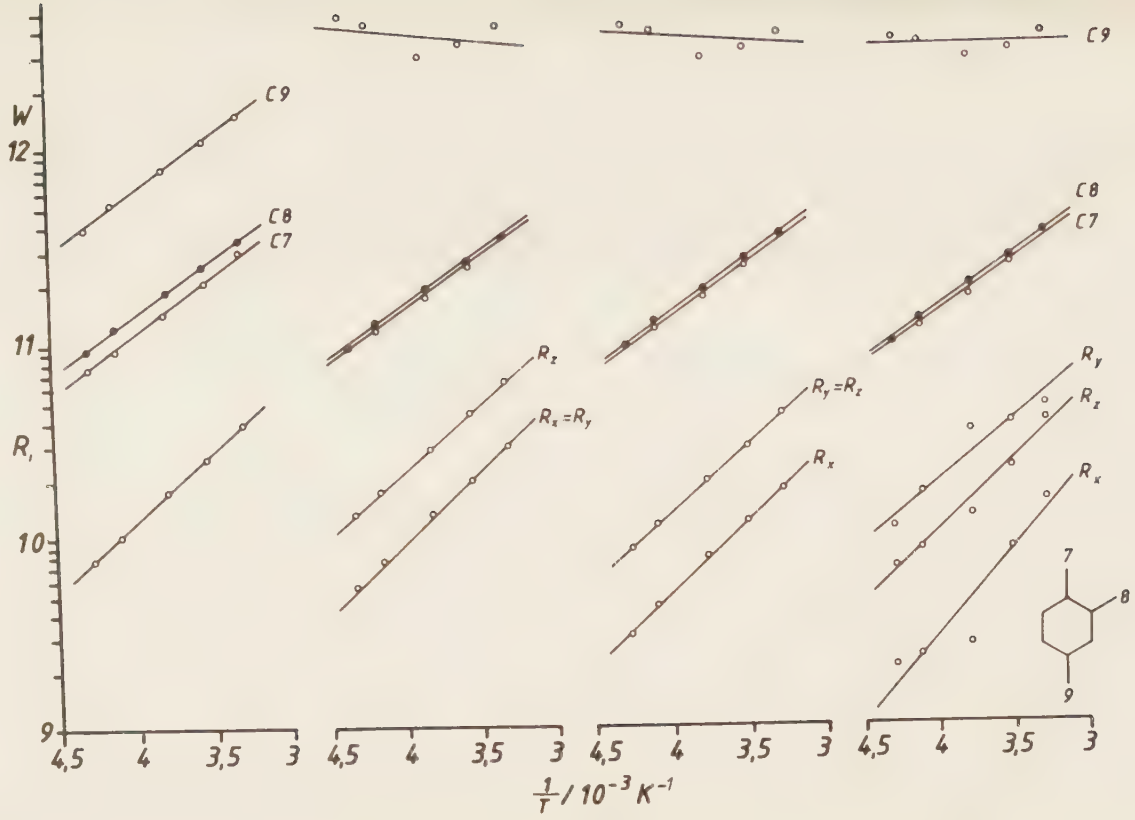


Abb. 7-5a. Abb. 7-5b. Abb. 7-5c. Abb. 7-5d.

Pseudocumol

	$R_i/10^{10}$ rad^2 s^{-1}			$W/10^{11}$ s^{-1}	
T/K	R_x	R_y	R_z	C7,C8,C9	F
233	0.570	R_x	R_x	9.42	$4.28 \cdot 10^{-5}$
	0.570	R_x	0.571	9.40	$4.13 \cdot 10^{-5}$
	0.569	0.571	R_y	9.40	$4.13 \cdot 10^{-5}$
	0.569	0.570	0.571	9.40	$4.13 \cdot 10^{-5}$
243	0.816	R_x	R_x	12.3	$2.55 \cdot 10^{-3}$
	0.810	R_x	0.839	12.9	$2.38 \cdot 10^{-3}$
	0.796	0.825	R_y	12.9	$2.38 \cdot 10^{-3}$
263	1.28	R_x	R_x	8.88	$1.22 \cdot 10^{-3}$
	1.28	R_x	1.31	9.02	$1.15 \cdot 10^{-3}$
	1.26	1.29	R_y	9.02	$1.15 \cdot 10^{-3}$
283	1.95	R_x	R_x	8.70	$1.87 \cdot 10^{-6}$
	1.95	R_x	1.95	8.71	$1.75 \cdot 10^{-6}$
	1.95	1.95	R_y	8.71	$1.75 \cdot 10^{-6}$
	1.99	1.91	1.99	8.70	$1.73 \cdot 10^{-6}$
303	2.65	R_x	R_x	8.51	$3.16 \cdot 10^{-4}$
	2.65	R_x	2.68	8.54	$2.96 \cdot 10^{-4}$
	2.63	2.67	R_y	8.54	$2.96 \cdot 10^{-4}$

Tab. 7-25a. Mesitylen

T/K	Modell	T_1^{dd}(exp)/s und T_1^{dd}(theo)/s C1,C3,C5	C2,C4,C6	C7,C8,C9	
233		28.7	1.62	5.73	exp
	$R_x=R_y=R_z$	28.8	1.60	5.73	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	28.8	1.60	5.73	
	$R_x\neq R_y=R_z$	28.8	1.60	5.73	
	$R_x\neq R_y\neq R_z$	28.8	1.60	5.73	
243		40.3	2.33	8.13	exp
	$R_x=R_y=R_z$	41.2	2.29	8.12	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	41.3	2.30	8.13	
	$R_x\neq R_y=R_z$	41.3	2.30	8.13	
263		63.3	3.64	11.3	exp
	$R_x=R_y=R_z$	64.3	3.59	11.3	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	64.4	3.60	11.3	
	$R_x\neq R_y=R_z$	64.1	3.60	11.3	
283		96.9	5.46	15.4	exp
	$R_x=R_y=R_z$	97.0	5.48	15.4	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	96.9	5.46	15.4	
	$R_x\neq R_y=R_z$	96.9	5.46	15.4	
	$R_x\neq R_y\neq R_z$	96.9	5.46	15.4	
303		130	7.48	18.9	exp
	$R_x=R_y=R_z$	131	7.43	18.9	theo
	$R_x=R_y=R_z$	131	7.45	18.9	
	$R_x=R_y=R_z$	131	7.44	18.9	

Tab. 7-25b. Mesitylen

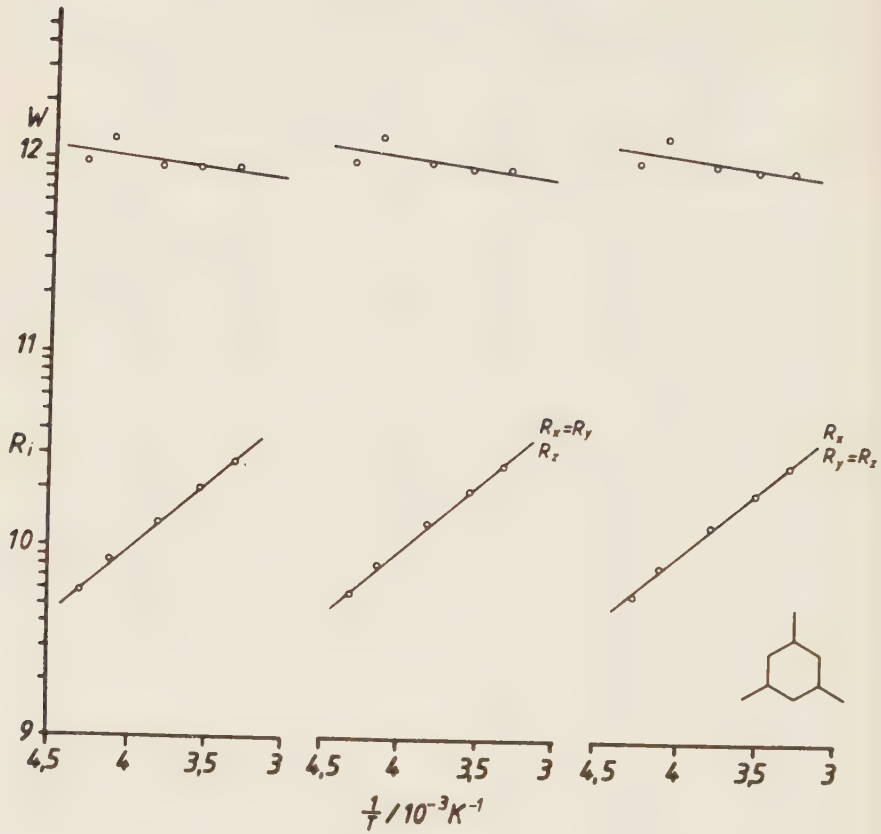


Abb. 7-6a.

Abb. 7-6b.
Mesitylen

Abb. 7-6c.

	$R_i/10^{10}$ rad^2 s^{-1}			$W/10^{11}$ s^{-1}	$W/10^{12}$ s^{-1}	
T/K	R_x	R_y	R_z	C7,C10	C8,C9	F
273	1.20	R_x	R_x	0.966	3.27	$1.72 \cdot 10^{-4}$
	1.18	R_x	1.29	0.945	3.44	$5.75 \cdot 10^{-5}$
	1.12	1.23	R_y	0.951	3.44	$5.90 \cdot 10^{-5}$
283	1.51	R_x	R_x	1.19	3.44	$7.14 \cdot 10^{-5}$
	1.51	R_x	1.50	1.19	3.43	$7.06 \cdot 10^{-5}$
	1.52	1.51	R_y	1.19	3.43	$7.07 \cdot 10^{-5}$
293	1.87	R_x	R_x	1.41	3.27	$1.87 \cdot 10^{-4}$
	1.83	R_x	2.05	1.37	3.39	$2.08 \cdot 10^{-5}$
	1.73	1.93	R_y	1.38	3.39	$1.95 \cdot 10^{-5}$
	0.613	10.5	0.527	1.26	3.37	$8.69 \cdot 10^{-7}$
303	2.27	R_x	R_x	1.53	3.34	$2.92 \cdot 10^{-4}$
	2.25	R_x	2.40	1.51	3.40	$2.41 \cdot 10^{-4}$
	2.18	2.32	R_y	1.52	3.40	$2.44 \cdot 10^{-4}$

Tab. 7-26a. Prehnitol

T/K	Modell	T_1^{dd}(exp)/s und T_1^{dd}(theo)/s C1,C4	C2,C3	C5,C6	C7,C10	C8,C9	
273		69.3	105	3.28	4.59	13.4	exp
	$R_x=R_y=R_z$	69.2	104	3.30	4.59	13.4	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	69.5	105	3.28	4.59	13.4	
	$R_x\neq R_y=R_z$	69.5	105	3.28	4.59	13.4	
283		87.4	131	4.18	5.72	16.7	exp
	$R_x=R_y=R_z$	87.2	132	4.17	5.72	16.7	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	87.1	132	4.17	5.72	16.7	
	$R_x\neq R_y=R_z$	87.1	132	4.17	5.72	16.7	
293		108	162	5.12	6.89	20.1	exp
	$R_x=R_y=R_z$	107	162	5.12	6.89	20.1	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	108	162	5.12	6.89	20.1	
	$R_x\neq R_y=R_z$	108	162	5.12	6.89	20.1	
	$R_x\neq R_y\neq R_z$	108	162	5.12	6.89	20.1	
303		129	199	6.24	7.91	24.0	exp
	$R_x=R_y=R_z$	129	197	6.28	7.91	24.0	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	130	197	6.26	7.90	24.0	
	$R_x\neq R_y=R_z$	130	197	6.26	7.90	24.0	

Tab. 7-26b. Prehnitol

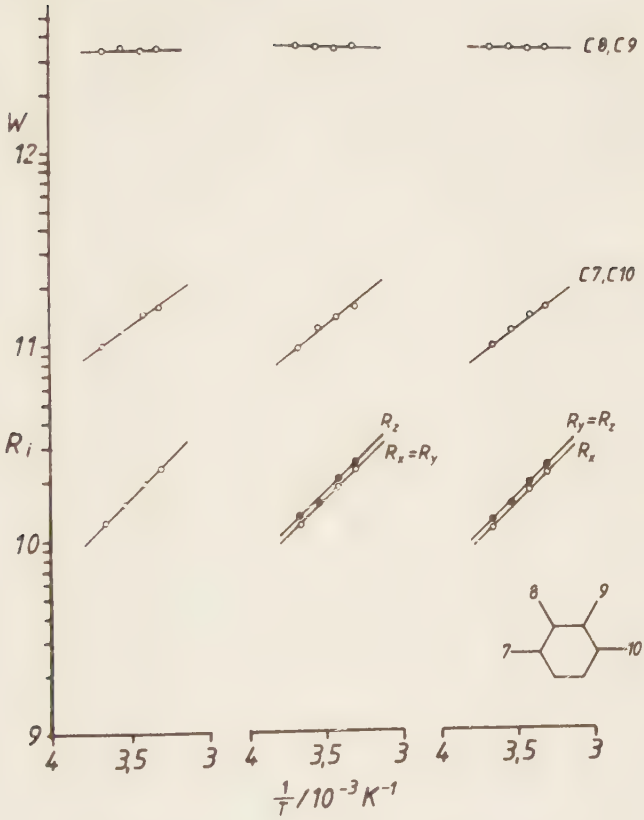


Abb. 7-7a

Abb. 7-7b. Prehnitol

Abb. 7-7c

	$R_i/10^{10}$ rad^2 s^{-1}			$W/10^{11}$ s^{-1}	$W/10^{12}$ s^{-1}	$W/10^{12}$ s^{-1}	
T/K	R_x	R_y	R_z	C7,C9	C8	C10	F
253	0.592	R_x	R_x	1.01	1.08	0.688	$3.16 \cdot 10^{-3}$
	0.544	R_x	0.721	0.982	4.48	1.42	$1.11 \cdot 10^{-4}$
	0,465	0.628	R_y	0.990	4.66	1.44	$1.07 \cdot 10^{-4}$
	0.269	0.995	0.406	1.00	5.41	1.52	$1.00 \cdot 10^{-4}$
263	0.835	R_x	R_x	1.08	1.29	0.761	$2.71 \cdot 10^{-3}$
	0.770	R_x	1.00	1.05	3.32	1.24	$5.18 \cdot 10^{-5}$
	0.666	0.883	R_y	1.06	3.39	1.25	$5.33 \cdot 10^{-5}$
273	1.25	R_x	R_x	1.18	1.01	0.656	$9.93 \cdot 10^{-3}$
	1.07	R_x	1.75	1.14	2.89	1.19	$1.45 \cdot 10^{-4}$
	0.795	1.39	R_y	1.17	2.98	1.22	$1.50 \cdot 10^{-4}$
	1.25	0.908	2.00	1.12	2.84	1.18	$1.44 \cdot 10^{-4}$
283	1.66	R_x	R_x	1.37	1.18	0.636	$1.09 \cdot 10^{-2}$
	1.41	R_x	2.36	1.33	3.01	0.981	$9.99 \cdot 10^{-5}$
	1.03	1.85	R_y	1.37	3.11	0.998	$1.17 \cdot 10^{-4}$
293	2.17	R_x	R_x	1.43	1.14	0.728	$1.92 \cdot 10^{-3}$
	1.76	R_x	3.43	1.38	2.99	1.27	$1.78 \cdot 10^{-5}$
	1.13	2.51	R_y	1.45	3.13	1.30	$3.99 \cdot 10^{-5}$
	2.03	1.50	3.84	1.35	2.93	1.25	$1.58 \cdot 10^{-5}$
303	2.75	R_x	R_x	1.62	1.32	0.778	$1.78 \cdot 10^{-2}$
	2.23	R_x	4.28	1.57	2.96	1.20	$2.34 \cdot 10^{-5}$
	1.45	3.15	R_y	1.65	3.07	1.23	$4.45 \cdot 10^{-5}$
	2.72	1.80	4.98	1.51	2.89	1.19	$2.00 \cdot 10^{-5}$

Tab. 7-27a. Isodurol

T/K		T_1^{dd}(exp)/s und T_1^{dd}(theo)/s							
		C1,C3	C2	C4,C6	C5	C7,C9	C8	C10	
253	$R_x=R_y=R_z$	35.4	49.3	1.70	29.8	3.32	6.39	5.69	exp
	$R_x=R_y\neq R_z$	35.9	51.3	1.66	29.4	3.31	6.37	5.69	theo
	$R_x\neq R_y=R_z$	35.4	49.4	1.70	29.5	3.32	6.39	5.69	
	$R_x\neq R_y\neq R_z$	35.4	49.4	1.70	29.5	3.32	6.39	5.69	
263		49.0	69.7	2.40	41.6	4.09	8.84	7.73	exp
	$R_x=R_y=R_z$	49.8	71.9	2.34	41.4	4.08	8.81	7.73	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	49.2	69.4	2.40	41.5	4.09	8.84	7.73	
	$R_x\neq R_y=R_z$	49.2	69.4	2.40	41.5	4.09	8.84	7.73	
273		71.6	98.3	3.66	61.4	5.22	12.0	10.3	exp
	$R_x=R_y=R_z$	72.9	106	3.51	61.4	5.20	11.9	10.3	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	71.1	99.0	3.67	61.5	5.22	12.0	10.3	
	$R_x\neq R_y=R_z$	71.1	98.9	3.67	61.6	5.22	12.0	10.3	
	$R_x\neq R_y\neq R_z$	71.1	99.0	3.67	61.5	5.22	12.0	10.3	
283		92.8	131	4.88	80.7	6.47	15.5	12.5	exp
	$R_x=R_y=R_z$	95.6	140	4.65	80.9	6.43	15.4	12.5	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	93.2	130	4.87	81.0	6.47	15.5	12.5	
	$R_x\neq R_y=R_z$	93.2	130	4.87	81.1	6.47	15.5	12.5	
293		119	164	6.48	105	7.50	18.9	15.7	exp
	$R_x=R_y=R_z$	123	182	6.10	106	7.45	18.7	15.7	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	119	164	6.48	105	7.50	18.9	15.7	
	$R_x\neq R_y=R_z$	119	164	6.48	105	7.50	18.9	15.7	
	$R_x\neq R_y\neq R_z$	119	164	6.48	105	7.50	18.9	15.7	
303		149	207	8.17	132	8.93	23.3	18.7	exp
	$R_x=R_y=R_z$	154	228	7.71	133	8.86	23.1	18.7	theo
	$R_x=R_y\neq R_z$	149	207	8.17	132	8.93	23.3	18.7	
	$R_x\neq R_y=R_z$	149	207	8.17	133	8.93	23.3	18.7	
	$R_x\neq R_y\neq R_z$	149	207	8.18	132	8.93	23.3	18.7	

Tab. 7-27b. Isodurol

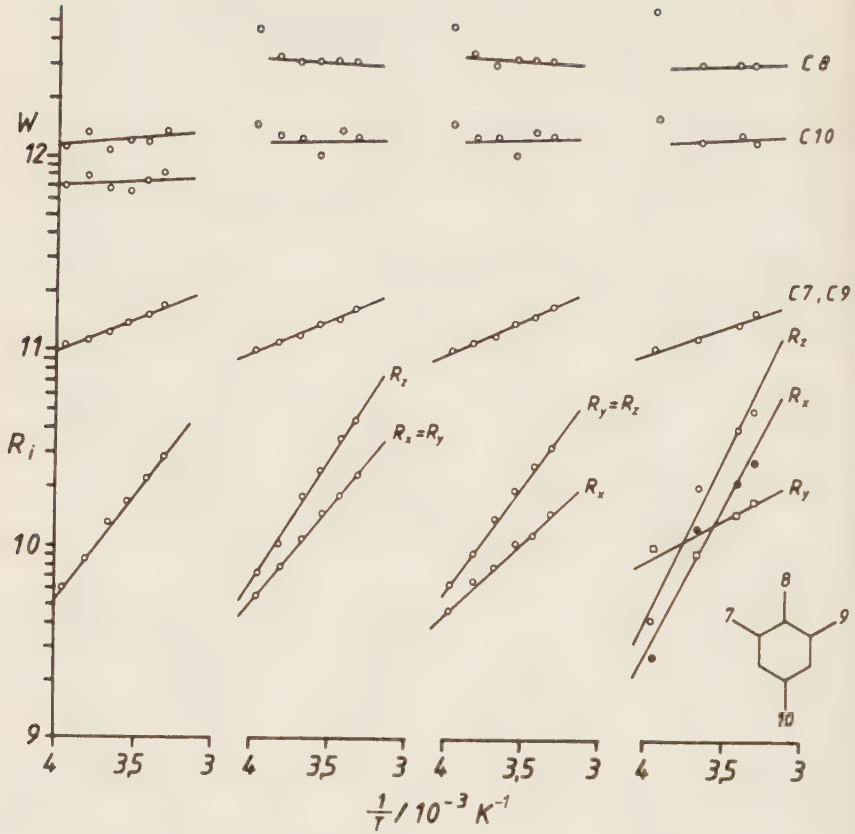


Abb. 7-8a. Abb. 7-8b. Abb. 7-8c. Abb. 7-8d

Isodurol

Tabellen 7-28 bis 7-36. Ergebnisse der Optimierung für die Methylbenzole mit zwei, drei und teilweise vier Ziffern der dipolaren Relaxationszeiten. Dabei wurden die Relaxationszeiten aus vorgegebenen Rotationsdiffusionskonstanten R_i und vorgegebenen Methylsprungraten W_n berechnet und als experimentelle Werte angesehen. Die Differenz zwischen den berechneten und vorgegebenen Parametern ist als prozentuale Abweichung Δ tabelliert.

R_i / W	Vorgegebene Werte	Ergebnisse der Optimierung					
		2 Ziffern	Δ/%	3 Ziffern	Δ/%	4 Ziffern	Δ/%
$R_x/10^{10}$ rad^2 s^{-1}	5.050	5.3	+3.9	5.27	+4.4	5.042	-0.2
R_y	6.460	6.5	0	6.23	-3.6	6.469	+0.1
R_z	10.80	11	0	11.1	+2.8	10.79	-0.1
$W/10^{11}$ s^{-1}	9.580	9.2	-4.2	9.55	-0.3	9.584	0

Tab. 7-28. Toluol

R_i / W	Vorgegebene Werte	Ergebnisse der Optimierung			
		2 Ziffern	Δ/%	3 Ziffern	Δ/%
$R_x/10^{10}$ rad^2 s^{-1}	0.757	-1.5	-300	0.757	0
R_y	13.8	65	+371	13.8	0
R_z	2.07	3.7	+79	2.07	0
$W/10^{11}$ s^{-1}	3.27	2.0	-39	3.27	0

Tab. 7-29. o-Xylol

R_i / W	Vorgegebene Werte	Ergebnisse der Optimierung					
		2 Ziffern	Δ/%	3 Ziffern	Δ/%	4 Ziffern	Δ/%
$R_x/10^{10}$ rad^2 s^{-1}	5.600	12	+ 114	6.02	+ 7.5	5.764	+2.9
R_y	5.800	180	+3000	5.41	- 6.7	5.636	-2.8
R_z	2.280	-9.3	- 408	2.52	+11	2.367	+3.8
W	5.160	3.8	- 74	5.19	+ 0.6	5.199	+0.8

Tab. 7-30. m-Xylol

R_i / W	Vorgegebene Werte	Ergebnisse der Optimierung					
		2 Ziffern	Δ/%	3 Ziffern	Δ/%	4 Ziffern	Δ/%
$R_x/10^{10}$ rad^2 s^{-1}	1.600	1.7	+6.3	1.56	-2.5	1.563	-2.3
R_y	7.000	6.8	-2.9	7.13	+1.9	7.060	+0.9
R_z	7.700	8.1	+5.2	7.57	-1.7	7.647	-0.7
$W/10^{12}$ s^{-1}	2.280	2.4	+5.3	2.28	0	2.287	+0.3

Tab. 7-31. p-Xylol

R_i / W	Vorgegebene Werte	Ergebnisse der Optimierung					
		2 Ziffern	Δ/%	3 Ziffern	Δ/%	4 Ziffern	Δ/%
$R_x/10^{10}$ rad^2 s^{-1}	0.928	3.2	+240	1.20	+29	0.9002	-3.0
R_y	1.390	-0.30	-120	1.09	-22	1.426	+2.6
R_z	1.390	4.2	+200	1.73	+24	1.356	-2.5
$W(C7,C9)/10^{11}$ s^{-1}	1.350	1.1	- 21	1.32	- 2.2	1.353	+0.2
W(C8)	25.80	26	0	26.0	+ 0.8	26.00	+0.8

Tab. 7-32. Hemimellitol

R_i / W	Vorgegebene Werte	Ergebnisse der Optimierung					
		2 Ziffern	Δ/%	3 Ziffern	Δ/%	4 Ziffern	Δ/%
$R_x/10^{10}$ rad^2 s^{-1}	1.550	2.2	+38	1.39	-10	1.529	-1.4
R_y	4.700	3.6	-23	5.03	+ 7.0	4.749	+1.0
R_z	3.970	5.1	+28	3.73	- 6.1	3.928	-1.1
$W(C7)/10^{11}$ s^{-1}	3.680	3.4	- 8.1	3.71	+ 0.8	3.679	0
W(C8)	3.670	3.8	+2.7	3.69	+ 0.5	3.673	0
W(C9)	39.50	40	0	40.0	0	39.36	-0.4

Tab. 7-33. Pseudocumol

R_i / W	Vorgegebene Werte	Ergebnisse der Optimierung			
		2 Ziffern	Δ/%	3 Ziffern	Δ/%
$R_x/10^{10}$ rad^2 s^{-1}	1.99	0.89	- 55	1.96	-1.5
R_y	1.91	4.4	+230	1.94	+1.6
R_z	1.99	2.33	- 77	1.96	-1.5
$W/10^{11}$ s^{-1}	8.70	7.9	- 10	8.69	-0.1

Tab. 7-34. Mesitylen

R_i / W	Vorgegebene Werte	Ergebnisse der Optimierung					
		2 Ziffern	Δ/%	3 Ziffern	Δ/%	4 Ziffern	Δ/%
$R_x/10^{10}$ rad^2 s^{-1}	1.600	6.0	+275	3.42	+113	1.838	+15
R_y	3.300	-0.14	-104	1.41	- 57	2.885	-13
R_z	1.500	6.1	+283	3.39	+126	1.750	+17
W(C7,C10)/10^{11} s^{-1}	1.590	1.1	- 31	1.41	- 11	1.571	- 1.2
W(C8,C9)	33.00	29	- 12	32.8	- 0.6	32.99	0

Tab. 7-35. Prehnitol

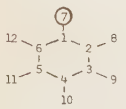
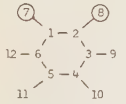
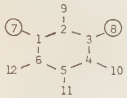
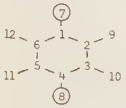
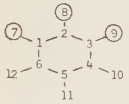
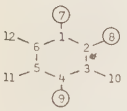
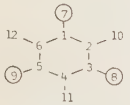
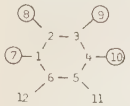
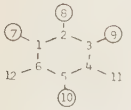
R_i / W	Vorgegebene Werte	Ergebnisse der Optimierung			
		2 Ziffern	Δ/%	3 Ziffern	Δ/%
$R_x/10^{10}$ rad^2 s^{-1}	2.72	3.1	+15	2.71	-0.4
R_y	1.80	1.4	-22	1.81	+0.6
R_z	4.98	5.7	+14	4.97	-0.2
W(C7,C9)/10^{12} s^{-1}	0.151	0.15	0	0.151	0
W(C8)	2.89	2.8	- 3.5	2.90	+0.4
W(C10)	1.19	1.3	+ 8.3	1.18	-0.8

Tab. 7-36. Isodurol

Klapptabelle

Untersuchte Methylbenzole: Physikalischen Eigenschaften {174} (Molmasse M, Schmelzpunkt mp, Dichte ρ bei 293 K, Viskosität η bei 293 K), Numerierung der Atome (s. auch Tab. 7-10 bis 7-18), Trivialname, systematischer Name.

[1] 296 K, {12}

M/g mol^{-1}	mp/K	ρ/kg ℓ$^{-1}$	η/mPa s	Numerierung	Trivialname	Systematischer Name
92.14	178.0	0.8669	0.590 0.552[1)]		Toluol	Methylbenzol
106.2	247.8	0.8802	0.810		o-Xylol	1,2-Dimethylbenzol
106.2	225.1	0.8642	0.620		m-Xylol	1,3-Dimethylbenzol
106.2	286.3	0.8611	0.648		p-Xylol	1,4-Dimethylbenzol
120.2	247.6	0.8944			Hemimellitol	1,2,3-Trimethylbenzol
120.2	229.2	0.8758			Pseudocumol	1,2,4-Trimethylbenzol
120.2	228.3	0.8652	0.707[1)]		Mesitylen	1,3,5-Trimethylbenzol
134.2	266.7	0.9052			Prehnitol	1,2,3,4-Tetramethylbenzol
134.2	249.7	0.8903			Isodurol	1,2,3,5-Tetramethylbenzol

Literaturverzeichnis

{1} A. Abragam, The Principles of Nulear Magnetism, Oxford University Press, London 1961

{2} D.W. Aksnes, M. Rhodes und J.G. Powles, Mol. Phys. 14, 333 (1968)

{3} T.D. Alger, S.W. Collins und D.M. Grant, J. Chem. Phys. 54, 2820 (1971)

{4} T.D. Alger, D.M. Grant und R.K. Harris, J. Phys. Chem. 76, 281 (1972)

{5} A. Allerhand, D. Doddrell und R. Komoroski, J. Chem. Phys. 55, 189 (1971)

{6} S.-O. Almqvist, C.E. Enzell und F. Wehrli, Acta. Chem. Scand. 29B, 695 (1975)

{7} B. Ancian, B. Tiffon und J.-E. Dubois, J. Magn. Reson. 34, 647 (1979)

{8} M. Anderson, L. Bosio, J. Bruneaux-Poulle und R. Fourme, J. Chim. Phys. 74, 68 (1977)

{9} I.M. Armitage, H. Huber, D.H. Live, H. Pearson und J.D. Roberts, J. Magn. Reson. 15, 142 (1974)

{10} R.A. Assink und J. Jonas, J. Chem. Phys. 53, 1710 (1970)

{11} D.E. Axelson und C.E. Holloway, Can. J. Chem. 54, 2820 (1976)

{12} D.R. Bauer, G.R. Alms, J.I. Brauman und R. Pecora, J. Chem. Phys. 61, 2255 (1974)

{13} H. Beierbeck, R. Martino und J.K. Saunders, Can. J. Chem. 58, 102 (1980)

{14} S. Berger, F.R. Kreissl, D.M. Grant und J.D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 97, 1805 (1975)

{15} G. Binsch und H. Kessler, Angew. Chem. 92, 445 (1980)

{16} H.E. Bleich, J.A. Glasel, M. Latina und J. Visintainer, Biopolymers 18, 2849 (1979)

{17} F. Bloch, Phys. Rev. 70, 460 (1946)

{18} F. Bloch, Phys. Rev. 102, 104 (1956)

{19} F. Bloch, Phys. Rev. 105, 1206 (1957)

{20} F. Bloch, W.W. Hansen und M. Packard, Phys. Rev. 69, 127 (1946)

{21} F. Bloch, W.W. Hansen und M. Packard, Phys. Rev. 70, 474 (1946)

{22} N. Bloembergen, Phys. Rev. 104, 1542 (1956)
{23} N. Bloembergen, E.M. Purcell und R.V. Pound,
Phys. Rev. 73, 679 (1948)
{24} Th. Bluhm, Mol. Phys. 47, 475 (1982)
{25} J.W. Blunt und J. B. Stothers, J. Magn. Reson. 27, 515 (1977)
{26} Th. T. Bopp, J. Chem. Phys. 47, 3621 (1967)
{27} W.M.M.J. Bovée und J. Smidt, Mol. Phys. 28, 1617 (1974)
{28} E. Breitmaier, K.-H. Spohn und S. Berger,
Angew. Chem. 87, 152 (1975)
{29} E. Breitmaier und W. Voelter, ^{13}C NMR Spectroscopy, Verlag
Chemie, Weinheim 1974
{30} W. Buchner, J. Magn. Reson. 12, 82 (1973)
{31} W. Buchner, J. Magn. Reson. 17, 229 (1975)
{32} T.E. Bull, J. Chem. Phys. 65, 4802 (1976)
{33} E.E. Burnell und P. Diehl, Mol. Phys. 24,489 (1972)
{34} I.D. Campbell und R. Freeman, J. Chem. Phys. 58, 2666 (1973)
{35} D. Canet, J. Magn. Reson. 23, 361 (1976)
{36} D. Canet und J. Barriol, Mol. Phys. 27, 1705 (1974)
{37} D. Canet, G.C. Levy und I.R. Peat,
J. Magn. Reson. 18, 199 (1975)
{38} H.Y. Carr und E.M. Purcell, Phys. Rev. 94, 630 (1954)
{39} A. Carrington und A.D. McLachlan, Introduction to Magnetic
Resonance, Chapman and Hall, London 1979
{40} W.M. Chang, Th. Bluhm und H.-H. Perkampus,
Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 10, 173 (1980)
{41} K.A. Christensen, D.M. Grant, E.M. Schulman und C. Walling,
J. Phys. Chem. 78, 1971 (1974)
{42} S.W. Collins, T.D. Alger, D.M. Grant, K.F. Kuhlmann und
J.C. Smith, J. Phys. Chem. 79, 2031 (1975)
{43} J.D. Cutnell und J.A. Glasel, J. Am. Chem. Soc. 98, 264 (1976)
{44} W.C. Davidon, Comput. J. 10, 406 (1968)
{45} D.B. Davies und A.J. Matheson,
Disc. Faraday Soc. 43, 216 (1967)
{46} C. Deverell, Mol. Phys. 18, 319 (1970)
{47} M.J.S. Dewar und W.Thiel, J. Am. Chem. Soc. 99, 4899 (1977)
{48} P. Diehl, H.P. Kellerhals und W. Niederberger,
J. Magn. Reson. 4, 352 (1971)
{49} W. Dietrich, G. Bergmann und R. Gerhards,
Z. Anal. Chem. 279, 177 (1976)

{50} K. Dill und A. Allerhand, J. Am. Chem. Soc. 101, 4376 (1979)
{51} D. Doddrell, V. Glushko und A. Allerhand,
J. Chem. Phys. 56, 3883 (1972)
{52} J.L. Doob, Ann. Math. Statistics 15, 229 (1944)
{53} W.L. Duax, C.M. Weeks und D.C. Rohrer,
Topics in Stereochemistry 9, 271 (1976)
{54} I. Ebert und G. Seifert, Kernresonanz im Festkörper,
Akademische Verlagsanstalt, Leipzig 1966
{55} A. Einstein, Z. Phys. 18, 121 (1917)
{56} A. Ericsson und J. Kowalewski, Chem. Phys. 60, 387 (1981)
{57} A. Ericsson, J. Kowalewski, T. Liljefors und P. Stilbs,
J. Magn. Reson. 38, 9 (1980)
{58} T.C. Farrar und E.D. Becker, Pulse and Fourier Transform
NMR, Academic Press, New York 1971
{59} T.C. Farrar, S.J. Druck, R.R. Shoup und E.D. Becker,
J. Am. Chem. Soc. 94, 699 (1972)
{60} W.G. Fateley, F.A. Miller und R.E. Witkowski, Tech. Documentary Rept. No. ML-TDR-64-258, Part I, Juni 1964
{61} L.D. Favro, Phys. Rev. 119, 53 (1960)
{62} R. Fletcher, Atomic Energy Research Establishment,
Report 7125, Harwell 1972
{63} R. Fletcher und M.J.D. Powell, Comput. J. 6, 163 (1963)
{64} R. Freeman und H.D.W. Hill, J. Chem. Phys. 51, 3140 (1969)
{65} R. Freeman und H.D.W. Hill, J. Chem. Phys. 53, 4103 (1970)
{66} R. Freeman und H.D.W. Hill, J. Chem. Phys. 54, 3367 (1971)
{67} R. Freeman, H.D.W. Hill und R. Kaptein,
J. Magn. Reson. 7, 82 (1972)
{68} R. Gerhards, Dissertation, Ruhr-Universität, Bochum 1977
{69} R. Gerhards und W. Dietrich, J. Magn. Reson. 23, 21 (1976)
{70} A. Gierer und K. Wirtz, Z. Naturforsch. 8a, 532 (1953)
{71} P.E. Gill und W. Murray, J. Inst. Math. Appl. 9, 91 (1972)
{72} K.T. Gillen und J.H. Noggle, J. Chem. Phys. 53, 801 (1970)
{73} K.T. Gillen, M. Schwartz und J.H. Noggle,
Mol. Phys. 20, 899 (1971)
{74} H. Goldstein, Classical Mechanics, Addison-Wesley, Cambridge-Massachusetts 1950
{75} R.G. Gordon, Adv. Magn. Reson. 3, 1 (1968)
{76} D.M. Grant und L.G. Werbelow, J. Magn. Reson. 21, 369 (1976)

{77} E.L. Hahn, Phys. Rev. 80, 580 (1950)
{78} M.A. Hamza, G. Serratrice, M.-J. Stebe und J.-J. Delpuech, Adv. Mol. Relaxation Interact. Processes 20, 199 (1981)
{79} R.K. Harris und R.H. Newman, J. Magn. Reson. 24, 449 (1976)
{80} R.K. Harris und R.H. Newman, Mol. Phys. 38, 1315 (1979)
{81} J. Haupt und W. Müller-Warmuth, Z. Naturforsch. 23a, 208 (1968)
{82} H.W.D. Hill und R. Freeman, Angabe in {150}
{83} J.O. Hirschfelder, J. Chem. Phys. 8, 431 (1940)
{84} U. Hoffmann und H. Hofmann, Einführung in die Optimierung, Verlag Chemie, Weinheim 1971
{85} C.-M. Hu und R.J. Zwanzig, J. Chem. Phys. 60, 4354 (1974)
{86} P. S. Hubbard, J. Chem. Phys. 52, 563 (1970)
{87} W.T. Huntress, Jr., J. Chem. Phys. 48, 3524 (1968)
{88} W.T. Huntress, Jr., Adv. Magn. Reson. 4, 1 (1970)
{89} K.C. Ingham und S.J. Strickler, J. Chem. Phys. 53, 4313 (1970)
{90} International Mathematical&Statistical Libraries, Library 3, Edition 6, Houston 1977
{91} L.M. Jackman und J.C. Trewella, J. Am. Chem. Soc. 98, 5712 (1976)
{92} H. Jaeckle, U. Haeberlen und D. Schweitzer, J. Magn. Reson. 4, 198 (1971)
{93} E.F. Johnson und R.S. Drago, J. Am. Chem. Soc. 95, 1391 (1973)
{94} D.E. Jones, J. Magn. Reson. 6, 191 (1972)
{95} H. Kessemeier und R.E.Norberg, Phys. Rev. 155, 321 (1967)
{96} D. Kivelson und K. Organ, Adv. Magn. Reson. 7, 72 (1974)
{97} J. Kowalewski und A. Ericsson, J. Chem. Phys. 83, 2044 (1979)
{98} J. Kowalewski und A. Ericsson, Chem. Phys. Letters 64, 170 (1979)
{99} F.A. Keidel und S.H. Bauer, J. Chem. Phys. 25, 1218 (1956)
{100} W.A. Kreiner, H.D. Rudolph und B.T. Tan, J. Mol. Spectr. 48, 86 (1973)
{101} R. Kubo und K. Tomito, J. Phys. Chem. Japan 9, 888 (1954)
{102} K.F. Kuhlmann und D.M. Grant, J. Am. Chem. Soc. 90, 7355 (1968)
{103} K.F. Kuhlmann und D.M. Grant, J. Chem. Phys. 55, 2998 (1971)

{104} K.F.Kuhlmann, D.M. Grant und R.K. Harris,
J. Chem. Phys. 52, 3439 (1970)
{105} K.H. Ladner, D.K. Dalling und D.M. Grant,
J. Phys. Chem. 80, 1783 (1976)
{106} J.B. Lambert und R.J. Nienhuis,
J. Am. Chem. Soc. 102, 6659 (1980)
{107} J.B. Lambert, R.J. Nienhuis und R.B. Finzel,
J. Phys. Chem. 85, 1170 (1981)
{108} J.B. Lambert, R.J. Nienhuis und J.W. Keepers,
Angew. Chem. 93, 553 (1981)
{109} Y.K. Levine, J. Magn. Reson. 11, 421 (1973)
{110} G.C. Levy, J.C.S. Chem. Comm. 47 (1972)
{111} G.C. Levy, J.C.S. Chem. Comm. 352 (1972)
{112} G.C. Levy, Acc. Chem. Res. 6, 161 (1973)
{113} G.C. Levy und J.D. Cargioli, J. Magn. Reson. 10, 231 (1973)
{114} G.C. Levy, J.D. Cargioli und F.A.L. Anet,
J. Am. Chem. Soc. 95, 1527 (1973)
{115} G.C. Levy und U. Edlund, J. Am. Chem. Soc. 97, 5031 (1975)
{116} G.C. Levy und I.R. Peat, J. Magn. Reson. 18, 500 (1975)
{117} G.C. Levy, D.M. White und F.A. Anet,
J. Magn Reson. 6, 453 (1972)
{118} J.R. Lyerla, Jr. und D.M.Grant,
J. Phys. Chem. 76, 3213 (1972)
{119} J.R. Lyerla, Jr. und D.M. Grant, International Reviews in
Science-Physical Chemistry Seiries
(C.A. McDonald, Ed.), Vol. 4, Chap. 5,
Medical and Technical Publishers 1972
{120} J.R. Lyerla, Jr., D.M. Grant und R.D. Bertrand,
J. Phys. Chem. 75, 3967 (1971)
{121} J.R. Lyerla, Jr. und G.C. Levy, Topics in Carbon-13 NMR
Spectroscopy (G.C. Levy, Ed.), Vol.1, Chap. 3,
Wiley-Interscience, New York 1972
{122} J.L. Markley, W.J. Horsley und M.P. Klein,
J. Chem. Phys. 55, 3604 (1971
{123} M.L. Martin, J.-J. Delpuech und G.J. Martin, Practical
NMR Spectroscopy, Heyden, London 1980
{124} G.C. McDonald und J.S. Leigh, Jr.,
J. Magn. Reson. 9, 358 (1973)

{125} P. Meakin und J.P. Jesson, J. Magn. Reson. 10, 290 (1973)
{126} S. Meiboom und D. Gill, Rev. Sci. Instrum. 29, 688 (1958)
{127} NAG Fortran Library Manual, 1265/187, Mk 5, Oxford 1975
{128} J.A. Nelder und R. Mead, Computer J. 7, 308 (1965)
{129} R.H. Newman, J. Magn. Reson. 47, 138 (1982)
{130} F. Noack, NMR Basic Principles and Progress 3. 83 (1971)
{131} J.H. Noggle und R.E. Schirmer, The Nuclear Overhauser Effect, Academic Press 1971
{132} A.W. Overhauser, Phys. Rev. 89, 689 (1953)
{133} A.W. Overhauser, Phys. Rev. 91, 476 (1953)
{134} A.W. Overhauser, Phys. Rev. 92, 411 (1953)
{135} R.G. Parker und J. Jonas, J. Magn. Reson. 6,106 (1972)
{136} W. Pauli, Naturwiss. 12, 741 (1924)
{137} L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim 1973
{138} F. Perrin, J. Phys. Radium 5, 497 (1934)
{139} F. Perrin, J. Phys. Radium 7, 1 (1936)
{140} T.P. Pitner und J.F. Whidby, Anal. Chem. 51, 2203 (1979)
{141} K.S. Pitzner und D.W. Scott, J. Am. Chem. Soc. 65, 803 (1943)
{142} N. Platzer, Org. Magn. Reson. 11, 350 (1978)
{143} C.P. Poole, Jr. und H.A. Farach, Relaxation in Magnetic Resonance, Academic Press, New York 1971
{144} E.M. Purcell, H.C. Torrey und R.V. Pound, Phys. Rev. 69, 37 (1946)
{145} A.G. Redfield, IBM J. Research and Development 1, 19 (1957)
{146} H.D. Rudolph, H. Dreizler, A. Jaeschke und P. Wendig, Z. Naturforsch. 22a, 940 (1967)
{147} J.J. Rush, J. Chem. Phys. 47, 3936 (1967)
{148} H.S. Sandhu, J. Magn. Reson. 34, 141 (1979)
{149} M. Sass und D. Ziessow, J. Magn. Reson. 25, 263 (1977)
{150} C.F. Schmidt, Jr. und S.I. Chan, J. Magn. Reson. 5, 151 (1971)
{151} R.C. Shapiro und D.R. Williams, Mol. Phys. 22, 301 (1971)
{152} D. Shaw, Fourier Transform N.M.R. Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam 1976
{153} H. Shimizu, J. Chem. Phys. 37, 765 (1962)
{154} H. Shimizu, J. Chem. Phys. 40, 754 (1964)
{155} H. Silescu, Kernmagnetische Resonanz, Springer Verlag, Berlin 1966

{156} C.P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance, Harper&Row, New York 1963
{157} I. Solomon, Phys. Rev. 99, 559 (1955)
{158} H.W. Spiess, D. Schweitzer und U. Haeberlen, J. Magn. Reson. 9, 444 (1973)
{159} W.A. Steele, J. Chem. Phys. 38, 2404 (1963)
{160} O.Stejskal und H.S. Gutowsky, J. Chem. Phys. 28, 388 (1958)
{161} N.M. Szeverenyi, R.R. Vold und R.L. Vold, Chem. Phys. 18, 23 (1976)
{162} W.J. Taylor, D.D. Wagman, M.G. Williams, K.S. Pitzer und F.D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand. 37, 95 (1946)
{163} W. Thiel, QCPE 353
{164} A. Tsutsumi, Mol. Phys. 37, 111 (1979)
{165} K. van Putte, J. Magn Reson. 2, 174 (1970)
{166} H. Versmold, J. Chem. Phys. 58, 5649 (1973)
{167} H. Versmold, Organic Liquids (A.D. Buckingham, E. Lippert, S. Bratos, Eds.), Chap. 5, Wiley&Sons, Chichester 1978
{168} R.L. Vold, R.R. Vold und D, Canet, J. Chem. Phys. 66, 1202 (1977)
{169} R.L. Vold, J.S. Waugh, M.P. Klein und D.E. Phelps, J. Chem. Phys. 48, 3831 (1968)
{170} D. Wallach und W.T. Huntress, Jr., J. Chem. Phys. 50, 1219 (1969)
{171} C.H. Wang, D.M. Grant und J.R. Lyerla, Jr., J. Chem. Phys. 55, 4671 (1971)
{172} M.Ch. Wang und G.E. Uhlenbeck, Rev. Mod. Phys. 37, 323 (1945)
{173} R.K. Wangness und F. Bloch, Phys. Rev. 89, 728 (1953)
{174} R.C. Weast (Herausgeber), Handbook of Chemistry and Physics, 54nd Edition, CRC Press, Cleveland, 1973
{175} F.W. Wehrli, D.E. Axelson und G.C. Levy, Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy (G.C. Levy, Ed.), Vol. 2, Chap. 6, Wiley-Interscience, New York 1976
{176} F.W. Wehrli, Varian Application Note, NMR-77-2 (1977)
{177} L.G. Werbelow und D.M. Grant, J. Chem. Phys. 63, 544 (1975)
{178} L.G. Werbelow und D.M. Grant, J. Chem. Phys. 63, 4742 (1975)
{179} L.G. Werbelow und D.M. Grant, Adv. Magn. Reson. 9, 189 (1977)

{180} L.G. Werbelow und D.M. Grant, Can. J. Chem. 55, 1558 (1977)
{181} D.J. Wilbur und J.Jonas, J. Chem. Phys. 62, 2800 (1975)
{182} D.E. Woessner, J. Chem. Phys. 36, 1 (1962)
{183} D.E. Woessner, J. Chem. Phys. 37, 647 (1962)
{184} D.E. Woessner, J. Chem. Phys. 42, 1855 (1965)
{185} D.E. Woessner und B.S. Snowden, Jr.,
Adv. Mol. Relaxation Processes 3, 181 (1972)
{186} D.E. Woessner, B.S. Snowden, Jr., und G.H. Meyer,
J. Chem. Phys. 50, 719 (1969)
{187} W.R. Woofenden und D.M. Grant,
J. Am. Chem. Soc. 88, 1496 (1966)
{188} D.A. Wright, D.E. Axelson und G.C. Levy, Topics in Carbon-13
NMR Spectroscopy (G.C. Levy, Ed.), Vol. 3,
Chap. 2, Wiley-Interscience, New York 1979
{189} C.A. Wulf, J. Chem. Phys. 39, 1227 (1963)
{190} T. Yasukawa und C. Chachaty,
Chem. Phys. Letters 43, 565 (1976)
{191} T. Yasukawa und C. Chachaty,
Chem. Phys. Letters 51, 311 (1977)
{192} T. Yasukawa, D. Chesquiere und C. Chachaty,
Chem. Phys. Letters 45, 279 (1977)
{193} A.P. Zens und P.D. Ellis, J. Am. Chem. Soc. 97, 5685 (1975)

LEBENSLAUF

11.03.1941	Geburt in Klein Volz, Pommern. Vater: Eduard Bluhm, Bauer; Mutter: Else Bluhm geb. Raschke
Juni 1946	Ständiger Aufenthalt im Bundesgebiet
1948-1961	Schulzeit in Braunschweig
17.02.1961	Abitur
1961-1962	Wehrdienst (18 Monate)
ab WS 62/63	Chemiestudium an der TU Braunschweig
26.07.1965	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
26.08 1968	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
01.08.1968	Wissenschaftliche Hilfskraft (Abteilung für Molekülspektroskopie am Institut für Organische Chemie der TU Braunschweig)
01.01.1969	Wissenschaftliche Hilfskraft (Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf)
07.03.1969	Eheschließung mit Annette Schmolla in Düsseldorf, Geburt der Söhne: Jochen 01.01.1972, Roland 25.06.1974
1969-1970	Dissertation bei H.-H. Perkampus, Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf
17.12.1970	Promotion zum Dr. rer. nat.
21.01.1971	Ernennung zum Wissenschaftlichen Assistenten (Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf)
16.02.1976	Ernennung zum Oberassistenten (Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf)